



HAL
open science

Elaboration et étude de nouveaux matériaux de cathode, dérivés de LiCoO_2 , par un procédé de desintercalation chimique

George Stelian Bocai

► **To cite this version:**

George Stelian Bocai. Elaboration et étude de nouveaux matériaux de cathode, dérivés de LiCoO_2 , par un procédé de desintercalation chimique . Chimie. Université Paris Sud; CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 1 Place Aristide Briand, 92195 Meudon Cedex, 1995. Français. NNT : . tel-01692991

HAL Id: tel-01692991

<https://hal.science/tel-01692991v1>

Submitted on 25 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY

N° D'ORDRE:

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

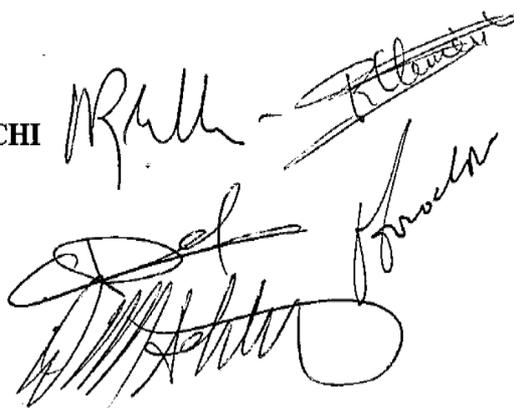
par
George BOCAI

SUJET:

**Elaboration et étude de nouveaux matériaux de cathode,
dérivés de LiCoO_2 , par un procédé de desintercalation
chimique.**

Soutenue le 6 juillet 1995 devant la commission d'examen composée de:

M. René	CLEMENT
M. Claude	DELMAS
M. Ouri	GOROCHOV
M. Alexandre	REVCOLEVSCHI
M. Donald	SCHLEICH



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides du CNRS de Meudon-Bellevue. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Ouri GOROCHOV, mon directeur de thèse, pour son talent de « guide » dans le monde scientifique et aussi pour l'aide, tant spirituel que matériel, qu'il a su m'apporter, en saisissant, avec tact, les moments difficiles que j'ai rencontrés.

J'assure de ma profonde reconnaissance Messieurs les Professeurs R. CLEMENT et A. REVCOLEVSCHI d'avoir accepté être dans le jury de cette thèse.

Monsieur C. DELMAS et Monsieur D. SCHLEICH ont eu la bienveillance de mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce mémoire, et je leur remercie particulièrement.

De même, je remercie Monsieur J. CHEVALLIER, le directeur de notre laboratoire, de m'avoir accueilli au sein du LPSB et de m'avoir assuré les moyens qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Tout spécialement, ma gratitude va vers Madame Hélène PANKOWSKA, qui m'a toujours appuyé dans mes démarches et dont l'aide précieuse m'a porté souvent secours.

Je suis très reconnaissant à Madame Monique DIRAT et à Nathalie GOROCHOV, pour leur gentillesse et aussi pour leur disponibilité pendant la rédaction de ce manuscrit.

J'assure Jean-Claude BONNIER de mon amitié et je lui remercie pour l'aide dans la mise au point de l'appareil d'électrochimie. Un chaleureux remerciement également à Monsieur Jean-Claude GAZEAU, pour la réalisation du logiciel de test des piles.

Que tous mes anciens camarades et collègues d'équipe, Bakary BA, Majid BOUANANI, Rachid DRIAD, Camille COHEN, Wolf KUHN, Olivier MARCU, Lahoucine OUHAMMOU, Hatem OUESLATI, Bruno QU'HEN, ne soient pas oubliés pour leur contribution à l'ambiance du laboratoire.

J'ai pu, en collaborant avec Monsieur J.DORMANN et Jamal MAKNANI sur les aspects de la spectroscopie Mössbauer, apprécier leur bonne humeur et dynamisme.

Je suis également très reconnaissant à Madame Françoise BOURRE, qui a été mon « tuteur » dans le calcul cristallographique et qui m'a aidé, aussi, dans l'analyse par diffraction des neutrons.

Je remercie à Mesdames et Messieurs les Professeurs de l'Université de Iasi pour le temps qu'ils ont accordé à ma formation. Je remercie également Monsieur Adrian GROSU, mon professeur de chimie du lycée, pour son calme et son don pédagogique.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I: Présentation Générale
Bibliographie Chapitre I

CHAPITRE II: Méthodes Expérimentales
Bibliographie Chapitre II

CHAPITRE III: Résultats et Discussions

3.1. Etude de LiCoO_2 et Li_xCoO_2 .

3.1.1 Synthèse

3.1.2 Etude structurale de Li_xCoO_2 par diffraction RX

3.1.3 Etude de Li_xCoO_2 par diffraction des neutrons

3.1.4 Analyse des propriétés magnétiques de Li_xCoO_2

3.1.5 Analyse électrochimique de LiCoO_2 et Li_xCoO_2

Bibliographie Chapitre 3.1

3.2. Etude de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

3.2.1 Synthèse et préparation des produits

3.2.2 Etude structurale par diffraction RX de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$

3.2.3 Etude structurale par diffraction RX de $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$

3.2.4 Etude par spectroscopie Mössbauer

3.2.5 Etude électrochimique de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$

3.2.6 Etude de LiFeO_2 (α , β et γ)

Bibliographie Chapitre 3.2

3.3. Etude de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$

3.3.1 Synthèse et préparation des composés

3.3.2 Etude par diffraction RX de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$

3.3.3 Etude par diffraction RX de $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$

3.3.4 Etude électrochimique de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$

Bibliographie Chapitre 3.3

CONCLUSIONS

ANNEXES

INTRODUCTION.

Depuis la fin du 19-ème siècle, l'intérêt pour les problèmes de stockage de l'énergie électrique fournie par la transformation des combustibles fossiles ou, plus tard, par l'énergie hydroélectrique, par l'énergie solaire, par l'énergie éolienne, ou même de l'énergie provenant des sources de fission nucléaire s'est continuellement accru. Dernièrement, les nécessités de préservation de l'atmosphère et de la biosphère ont imposé l'étude des moyens de locomotion basés sur l'énergie électrique stockée dans des sources secondaires de haute capacité. Le classique accumulateur au plomb, bien qu'existant depuis plus d'un siècle, reste un modèle pour ses qualités de source secondaire et permet de définir, par rapport à ses performances, celles des autres systèmes de stockage d'énergie.

Une idée nouvelle est née dans cette compétition technique: celle des cathodes « d'insertion » ou « d'intercalation », cas particuliers de composés topotactiques, où l'on fait varier l'état d'oxydation d'un élément au sein même d'une structure dite « structure-hôte », qui reste inchangée pendant que des ions d'un métal très électropositif diffusent dans cette structure. De nouveaux matériaux qui présentent cette propriété ont été étudiés afin d'obtenir des piles, primaires ou secondaires, ayant des charges spécifiques élevées. Ces piles sont composées d'une cathode constituée par un matériau à structure dite « lamellaire » et d'une anode qui est, généralement, un métal alcalin.

Pour assurer une densité de charge très élevée, les poids spécifiques des composés qui constituent la cathode doivent être les plus petits possibles et la tension débitée par la pile sous un courant constant doit être la plus élevée possible. Pour remplir la première condition on préfère les composés des métaux de la 1-ère série de transition et notamment, pour des raisons de stabilité, leurs oxydes à structure lamellaire. Concernant la deuxième question, les problèmes sont plus complexes et suscitent encore la nécessité d'études. Il s'agit, en effet, de trouver des composés dont l'ion métallique qui constitue le réseau-hôte varie son degré d'oxydation entre deux ou plusieurs états, de telle façon que l'énergie libre de ce processus soit la plus grande possible, sans qu'il y ait des modifications importantes ou des altérations de la structure. En même temps, l'anode doit être un composé très réducteur, à faible masse spécifique et capable de générer facilement des ions positifs. L'anode la plus classique est un métal, comme le lithium ou le sodium. Pendant les dernières années, les recherches ont conduit à la découverte de nouvelles anodes constituées par des composés insérés déjà par les ions d'un métal alcalin mais ayant un potentiel d'oxydation très réduit (les piles « lithium-ion »).

Notre étude a porté sur un oxyde double de lithium et cobalt, LiCoO_2 , qui est classé parmi les meilleures cathodes pour les piles au lithium. Ceci implique que l'anode que nous avons utilisée est le

lithium métallique, qui a un potentiel redox de -3.02 V et une masse atomique de 6.94 g/mol, donc une densité de charge théorique de 3.86×10^3 Ah/kg.

Le premier des nos objectifs a été l'étude des modifications induites dans la structure de LiCoO_2 pendant les processus d'intercalation-desintercalation, mais en utilisant une méthode de desintercalation fondée sur l'action d'un oxydant chimique et non pas d'une tension électrochimique appliquée aux bornes d'une cellule.

Un autre but de notre travail a été l'amélioration du matériau de cathode constitué par LiCoO_2 au moyen de substitutions adéquates du cobalt par d'autres métaux de la I-ère série de transition (Fe et Ni) afin d'obtenir des cathodes moins coûteuses, ayant des densités de charge plus élevées et une stabilité et une cyclabilité sensiblement augmentées.

A notre connaissance, la substitution par le fer n'a pas été étudiée jusqu'à maintenant, probablement à cause de la difficulté de substituer, dans notre cas, les ions Co (III) par des ions de Fe (III) dans des structures lamellaires contenant du lithium. Pourtant la plupart des facteurs jugés responsables de la substitution entre deux cations sont ici remplis: la taille des ions Co^{3+} et Fe^{3+} est pratiquement la même (0.55 Å), ils ont une charge 3+ stable et ils se trouvent dans le même type d'environnement (entourés octaédriquement par des ions oxygène). Le seul problème consiste dans la difficulté de réaliser une distribution des ions lithium et fer sur des sites différents: ils se substituent réciproquement en réalisant une distribution aléatoire et désordonnée dans une structure type NaCl, sur les sites du Na.

Cette situation existe aussi, mais moins accentuée, dans le cas de la substitution par le nickel.

Les composés $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ont été largement étudiés du point de vue électrochimique, notamment par le groupe de Bordeaux dirigé par C. Delmas. Li_xCoO_2 a été aussi étudié de point de vue structural et électrochimique par quelques équipes anglaises (R.J. Gummow et M.M.Thackeray, H.J. Orman et P.J. Wiseman), canadiennes (J.N. Reimers et J.R. Dahn) et japonaises (S. Kikkawa et T. Ohzuku). Plusieurs laboratoires des Etats Unies effectuent aussi des recherches sur certaines aspects de ce sujet.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire concerne les questions exposées ci-dessus, vues dans une perspective différente: nous avons étudié d'abord des oxydants capables de réaliser le processus de desintercalation chimique, ce qui nous a permis d'obtenir des masses importantes de composés à taux variables de lithium et de pureté élevée. Ces échantillons ont été analysés du point de vue chimique et structural. Dans ce dernier cas nous avons utilisé notamment des techniques de diffraction des rayons X et des neutrons, la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie du potentiel électrochimique et, dans le cas de Li_xCoO_2 , des mesures de susceptibilité magnétique. Une grande partie du travail est consacrée à l'étude des spectres de diffraction RX et neutrons par la méthode

INTRODUCTION

développée par H. Rietveld, consistant dans le calcul des positions et des intensités des raies et la comparaison par des itérations successives du spectre calculé avec le spectre expérimental, de façon à réduire au minimum les différences. Ceci nous a permis de calculer les paramètres de maille d'un composé, les distances interatomiques, les distorsions de la maille, les tensions induites dans la maille par les divers traitements thermiques et, dans certains cas, l'occupation des sites.

Le premier chapitre est consacré à une approche générale du sujet et il traite le processus d'intercalation, les structures d'oxydes doubles du type LiMO_2 ($M = \text{Sc-Ni}$) et la thermodynamique du processus.

La description des techniques expérimentales, de l'appareillage utilisé et des moyens de calcul impliqués est abordée dans le chapitre II.

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de la desintercalation chimique de LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y = 0.1-0.5$) et $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($y = 0.1-0.9$) et des modifications structurales qui en découlent font l'objet du chapitre III. Les conditions de synthèse de composés, l'analyse selon la méthode de Rietveld des spectres de diffraction RX et de neutrons qui permettent de décider de la stabilité des composés, d'étudier les transitions entre les phases impliquées et de prévoir leur comportement électrochimique sont également présentées dans ce chapitre.

L'étude du comportement des composés dans une pile électrochimique y est également reportée, permettant de vérifier et de tirer des conclusions sur les caractéristiques des matériaux synthétisés. Dans le cas de LiCoO_2 , l'analyse approfondie des changements structuraux est complétée par des données de susceptibilité magnétique sur des échantillons de Li_xCoO_2 de haute pureté. Pour la solution solide $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y = 0-0.5$) et les phases dérivées par desintercalation, nous avons montré également des résultats de spectroscopie Mössbauer.

En annexe A et B nous avons rassemblé les fichiers les plus importants d'affinement Rietveld ainsi que les figures correspondantes, qui peuvent servir de « base de données » pour ceux qui seront tentés de démarrer ce type d'analyse, étant donnée l'importance, à coté d'un bon spectre, d'un bon fichier de départ.

CHAPITRE I. PRESENTATION GENERALE.

1.1 GENERALITES SUR LES PILES ELECTROCHIMIQUES AU LITHIUM.

Les nouvelles technologies nécessitent de nos jours des unités de stockage d'énergies de plus en plus puissantes, capables non seulement d'offrir à la demande l'énergie stockée mais aussi de remplir des conditions de plus en plus strictes de portabilité, de cyclabilité et de densité de charge.

Les batteries sont plutôt utilisées pour le stockage de l'énergie électrique provenant de sources classiques ou non conventionnelle (solaire ou l'énergie du vent) alors que les piles électriques, qui remplacent certaines sources d'énergie à combustion, sont utilisées pour stocker sous forme électrique une énergie non-renouvelable.

La charge spécifique des piles et des batteries est proportionnelle à la somme du potentiel d'oxydation de la cathode et du potentiel de réduction de l'anode (ou à la différence entre les potentiels redox de l'anode et de la cathode). Pour cela nous sommes amenés à faire des couples entre les métaux les plus électropositifs et des composés ayant des propriétés d'oxydants forts. Le lithium est considéré actuellement comme le plus prometteur des métaux pouvant servir d'anode, à cause de sa faible masse spécifique, son grand potentiel de réduction et la petite taille de son ion, qui lui permet d'atteindre des coefficients de diffusions élevés dans les matériaux les plus divers.

Type de pile / accumulateur	Tension moyenne (V)	Densité d'énergie théorique (Wh/kg).	No. cycles charge - décharge
Accu. Pb/PbO ₂	1.4 - 1.1	280	>2000
Accu. Cd/Ni	1.2 - 0.9	648	>1000
Li / Li _x TiS ₂ (x _{max} =1)	2.7 - 1.8	≈526	≈ 200-300
Li / NiPS ₃ (x _{max} =1)	1.7	246	>300
Li / V ₆ O ₁₃ (x _{max} =3)	2.5-2.6	≈620	≈ 300 - 400
Li / Mo ₈ O ₂₃ (x _{max} =5)	2.4-2.6	295	<100

Li / (CF) _n (x=1, n _{max} =6)	3.2	680	irréversible
Li / V ₂ O ₅ (x _{max} =1)	3.4	500	<200 (en verres)
Li / CrO _{2.86} (x _{max} =1)	3.8	1042	peu réversible
Li / MnO ₂ (x _{max} =1)	3.5	1078	peu réversible
Li/Li _x CoO ₂ (x _{min} = 0.5)	4.1	≈561	≈ 400 - 500

Tableau 1.1. Caractéristiques des cathodes des piles au lithium et des accumulateurs classiques [1, 23, 42].

Un important aspect du développement des piles au lithium est lié à l'étude des matériaux de cathode. Ce type d'étude a beaucoup progressé ces 20 dernières années, menant à la découverte de matériaux de cathode susceptibles de servir dans des sources secondaires d'énergie même très puissantes. Beaucoup plus récemment, des recherches approfondies ont été conduites pour l'étude des électrolytes devant résister aux tensions élevées - auxquelles sont soumises actuellement ce type de pile, mais aussi dans le domaine des anodes à base de lithium qui évitent ainsi l'utilisation sous sa forme métallique [3]. Au début des années '70, les recherches ont surtout porté sur l'utilisation des « cathodes solubles », c'est à dire des cathodes qui réagissent de façon pratiquement irréversible avec le lithium [1, 15]. Parmi celles-ci on peut citer les halogènes ou certaines halogénures (AgCl, AgF, CuCl₂, NiF₂ etc.), le soufre solubilisé en solvants organiques ou certaines sulfures et polysulfures (Li₂S_n). Leur utilisation n'étant pas facile du point de vue technique, et à cause de leur autodécharge importante, on a imaginé l'utilisation des cathodes solides (appelées aussi « cathodes insolubles ») constituées par des composés des métaux (notamment de la 1-ère série de transition) qui ont la possibilité d'insérer les ions de l'anode dans leur structure, en modifiant l'état de valence mais sans modifier la structure, processus appelé « réaction topochimique » [2, 9, 12].

En idéalisant une telle réaction, on peut dire qu'elle est parfaitement réversible parce que des transitions similaires se produisent aussi bien pour la réaction directe que pour la réaction inverse.

1.2. DESCRIPTION DU PROCESSUS D'INTERCALATION.

Une pile électrochimique est une source qui génère un courant électrique par un processus physico-chimique entre les deux électrodes qui la constituent. On peut généralement l'imaginer comme une succession de conducteurs de nature différente à des potentiels chimiques différents qui se trouvent en contact physique et qui sont reliés par un circuit extérieur qui permet le déplacement des électrons (voir figure 1.1).

Les principaux constituants sont l'anode (l'électrode où se produit l'oxydation), qui est généralement constituée par un matériau susceptible de s'oxyder facilement, la cathode (l'électrode où a lieu la réduction), constituée par des matériaux à pouvoir oxydant et par l'électrolyte, qui peut être une solution mais aussi un solide qui présente des propriétés de conduction ionique.

L'anode et la cathode sont séparées par un séparateur (qui peut être une membrane ou plus généralement un fritté ou tout autre matériau poreux) qui empêche les deux électrodes de se toucher et diminue, en même temps, le risque d'auto-décharge.

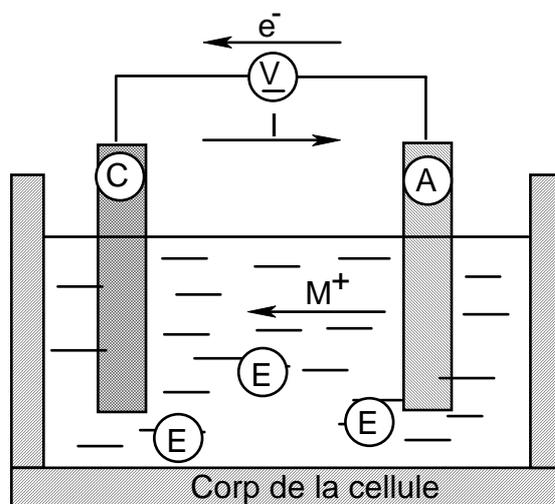


Fig. 1.1. Schéma d'une pile:

A= anode.

C= cathode.

E= électrolyte (conducteur ionique).

Les réactions qui ont lieu pendant le processus de décharge peuvent être décrites schématiquement par les équations suivantes:



où M_a et X_c sont les espèces qui constituent l'anode (généralement un métal) et la cathode.

Les électrons passent de l'anode vers la cathode pendant la décharge de la pile, sous l'effet de la différence de potentiel chimique qui existe entre la cathode et l'anode, chacune en contact avec l'électrolyte. On définit ainsi la force électromotrice théorique de la pile:

$$FEM = E_{cathode} - E_{anode} = E_{cathode}^0 - E_{anode}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{cathode}}{a_{anode}} \quad I-1$$

où E^0 est le potentiel standard d'oxydoréduction (par rapport à l'électrode normale de hydrogène), R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, n est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday (96486 C/E_g) et a sont les activités de l'anode et de la cathode dans l'électrolyte.

En réalité, par rapport à la FEM théorique, la tension mesurée aux bornes de la pile est diminuée par un facteur qui rend compte de la résistance interne de la pile:

$$FEM_{exp} = FEM_{th} - IR_{int} \quad I-2$$

La résistance interne de la pile est la somme des résistances dues à l'anode (surtout à l'interface avec l'électrolyte où peuvent se développer des couches isolantes), une résistance due à l'électrolyte et une résistance interne de la cathode (dans le cas des cathodes d'insertion, elle est due à la faible mobilité des ions insérés dans la structure et à la mauvaise conductivité électronique du matériau).

Le processus de recharge d'une pile consiste dans l'application d'un potentiel contraire et de valeur plus grande que celui de décharge, qui produit en principe les réactions en sens inverse (ce n'est pas toujours le cas à cause de certains processus irréversibles).

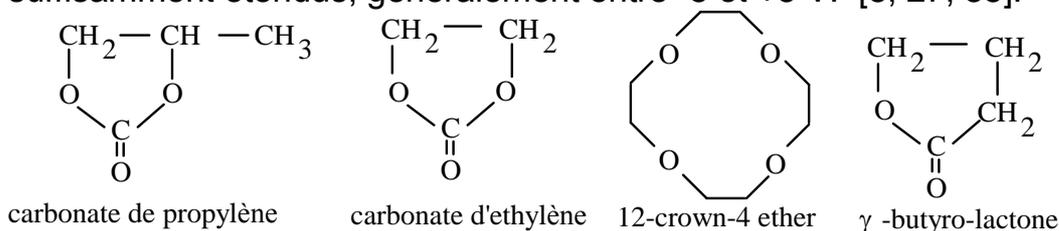
L'anode, dans les piles que nous allons décrire ici, est constituée de lithium métallique. Le lithium dans une telle pile subit une réaction d'oxydation qui est décrite par l'équation:



L'électrolyte, dans les piles au lithium, a pendant longtemps été constitué d'un solvant ou d'un mélange de solvants non-aqueux généralement très polaires, dans lequel est dissous un sel de lithium présentant les caractéristiques suivantes:

- ✧ bonne solubilité dans le solvant.
- ✧ dissociation électrolytique élevée.
- ✧ bonne mobilité du cation (lithium) mais aussi de l'anion, ce qui implique une solvatation réduite, c'est à dire que le nombre de molécules qui entourent le cation et l'anion pour les solubiliser doit être le plus faible possible.
- ✧ résistance simultanée à l'oxydation et à la réduction sur un domaine de potentiels suffisamment étendu comprenant aussi les surcharges éventuelles du processus. Ceci implique une stabilité chimique de l'anode et de la cathode au contact avec l'électrolyte.

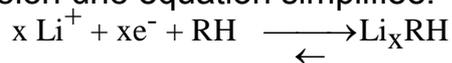
On utilise généralement comme électrolytes des solutions des sels comme LiClO_4 , LiAsF_6 ou, rarement, LiBF_4 , dans une gamme très diverse de solvants comme le carbonate de propylène ou d'éthylène, des esters d'acides gras, des éthers cycliques etc., qui ont des domaines d'oxydo-réduction suffisamment étendus, généralement entre -5 et +5 V. [8, 27, 35].



Entre l'anode de lithium et l'électrolyte a lieu une réaction qui tend à stabiliser le lithium, par la formation des composés inertes mais qui ont des résistances électriques importantes et qui s'opposent à la circulation électronique et ionique dans la pile [4, 40]. Par exemple, avec le carbonate de propylène, le lithium réagit et forme une couche d'oxydes et de carbonates qui augmente la résistance intérieure de la cellule et qui empêche le lithium de se déposer normalement pendant le processus de recharge [4, 27, 40].

Les cathodes auxquelles nous allons faire référence tout au long de cette étude sont les cathodes d'intercalation. Leur propriété caractéristique est la capacité d'insérer dans leur structure des ions d'un métal, provenant de l'anode par transport chimique à l'aide de l'électrolyte. Dans ce cas les échanges électrochimiques ions-électrons sont assurés non plus aux interfaces mais à l'intérieur même du matériau d'électrode, qui reste constitué d'une seule phase. C'est pour cette raison que ce type d'électrodes a été surnommé « électrodes à couple rédox interne » [2].

On peut les décrire comme un réseau-hôte RH ayant une structure capable d'accueillir une concentration variable de l'espèce M (ici le lithium) jusqu'à une teneur maximale x_{\max} , selon une équation simplifiée:



Des réactions en principe similaires pour un grand nombre de matériaux de cathode RH sont pourtant très différentes à cause de leurs propriétés structurales et du large domaine de modifications qui peuvent se produire pendant ce processus. Ces modifications sont réversibles ou irréversibles en fonction de la nature spécifique du RH mais aussi des changements qui ont lieu.

Les principaux facteurs qui tendent à limiter la stabilité thermodynamique d'un système non- stoechiométrique de ce type sont les suivants [2, 9, 10]:

- ✧ les interactions entre les ions insérés, qui peuvent conduire à la création d'un sous-réseau ordonné de M^+ .
- ✧ les déformations de la structure par effet Jahn-Teller.
- ✧ les effets de distorsion provoqués par l'insertion des ions de taille importante.

Ces matériaux qui permettent l'insertion dans leur structure des ions ou même des molécules « étrangères » ont, dans la plupart des cas, une structure bidimensionnelle, c'est à dire une structure formée des plans entre lesquels existe une distance suffisamment grande par rapport à leur « épaisseur » pour pouvoir les assimiler à des feuillets. L'espace entre ces feuillets est appelé « gap de van der Waals ». Cet espace est gouverné par des interactions de type van der Waals, et il permet l'insertion des espèces ioniques ou moléculaires. On conviendra d'employer plutôt le terme d'intercalation s'il s'agit d'une insertion dans une structure bidimensionnelle en gardant le terme « insertion » strictement pour les structures tridimensionnelles (à canaux, par exemple...).

Dans un matériau parfait ayant une structure bidimensionnelle, la variation de l'espèce intercalée est supposée continue et linéaire sur tout le domaine de composition. Les matériaux d'électrode présentant des propriétés de conduction ionique et électronique élevées associées à un domaine unique de nonstoéchiométrie sont assez rares. Le cas le plus fréquent est celui des systèmes présentant un domaine continu de composition en espèce M mais

des domaines distincts de nonstoechiométrie autour des valeurs correspondant à un ordre des sous-réseaux de RH. L'existence de tels domaines limités en stoechiométrie implique que la réaction d'intercalation électrochimique progresse selon un ou plusieurs fronts, représentant des jonctions entre des domaines diphasés successifs. Ce type de matériaux a été dénommé « pseudo - diphasé » (Michel Armand, 1978).

On a représenté sur la fig. 1.2 la différence de comportement entre les matériaux idéaux (solutions continues de M dans RH) et les matériaux pseudo - diphasés, pour lesquels la réaction avance selon un front à partir d'une interface externe [2].

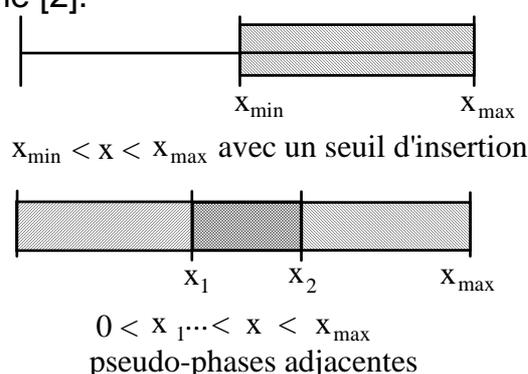


Figure 1.2. Matériaux aux domaines d'intercalation continus et adjacents.

1.3 STRUCTURES DES OXYDES LiMO_2 (M= Sc - Cu).

La palette des composés qui ont été étudiés en vue de leur utilisation dans des piles électrochimiques à base de lithium est très étendue. De bons résultats ont été obtenus avec les sulfures MS_2 (par exemple TiS_2) mais les matériaux qui ont présenté les meilleures caractéristiques sont les oxydes, surtout ceux appartenant à la première série de transition [1, 23, 25, 35]. Le sujet étant trop vaste, nous allons faire référence uniquement au groupe d'oxydes de type LiMO_2 et passer en revue leurs propriétés structurales. Contrairement aux sulfures, dans ce type d'oxydes la structure stable contient déjà les ions de lithium insérés dans l'intérieur de la structure-hôte MO_2 . Ceci est une conséquence de l'existence des fortes interactions répulsives entre les « lamelles » de MO_2 , interactions qui sont diminuées par l'existence des cations dans le gap de van der Waals. L'existence des ions Li^+ , dans le

matériau stable thermodynamiquement, remet en cause même le concept de « gap de van der Waals ».

Dans la 1-ère série de transition, les éléments forment deux types d'oxydes LiMO_2 :

- le premier est une superstructure type NaCl, quadratique, avec les ions métalliques alternant avec les ions d'oxygène. Les ions de Li et de M peuvent être distribués d'une manière parfaitement ordonnée ou leur succession peut être complètement désordonnée et aléatoire [11, 23].
- le deuxième type de structure est isomorphe à NaFeO_2 , c'est à dire ayant une structure hexagonale compacte dans laquelle les ions se trouvent dans des plans alternant selon l'axe z du cristal [23]. Dans les deux cas les ions de Li et les ions de M se trouvent dans des environnements octaédriques formés par les ions d'oxygène. Les octaèdres MO_6 sont liés, dans ce cas, par des arrêts. L'autre environnement possible, trigonal prismatique, n'est pratiquement pas présent [11].
- ♦ LiScO_2 est un isolant qui a une structure du type NaCl (quadratique de paramètres $a = 4.18 \text{ \AA}$ et $c = 9.30 \text{ \AA}$), les ions de Sc et Li alternant d'une manière parfaitement ordonnée [18, 23] (voir fig. 1.3).

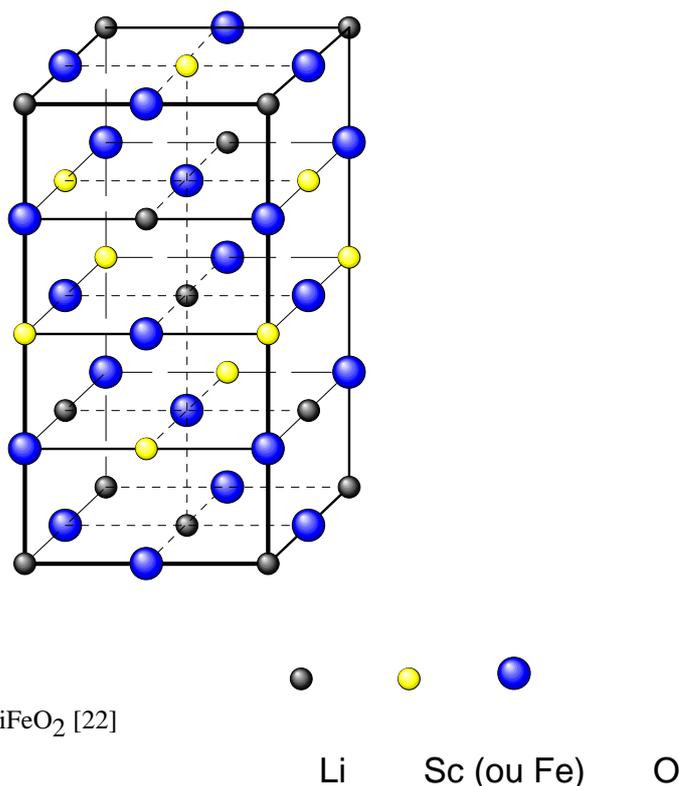


Figure 1.3. Structure de LiScO_2 et $\gamma\text{-LiFeO}_2$ [22]

♦ LiTiO_2 présente deux formes: une première qui a une structure cubique type NaCl ($a = 4.14 \text{ \AA}$) ayant les ions de Ti et Li placés de façon complètement désordonnée en alternance avec les ions d'oxygène. La deuxième est un dérivé du spinelle LiTi_2O_4 obtenue par lithiation [15, 23].

♦ LiVO_2 est le premier composé de la série à avoir une structure lamellaire type NaFeO_2 [15].

Elle a été indexée dans une maille hexagonale de paramètres $a = 2.84 \text{ \AA}$ et $c = 14.7 \text{ \AA}$ (voir figure 1.4).

♦ LiMnO_2 est un composé qui peut présenter soit une forme orthorhombique ($a = 2.805 \text{ \AA}$, $b = 5.757 \text{ \AA}$, $c = 4.527 \text{ \AA}$) soit quadratique ($a = 5.662 \text{ \AA}$, $c = 9.274 \text{ \AA}$), toutes les deux dérivant de NaCl par l'organisation d'une superstructure ordonnée dans laquelle les ions de Li et de Mn sont en alternance ordonnée dans la direction de l'axe c. Une forme cubique ayant les ions de Li et Mn placés d'une façon désordonnée dans la maille a été obtenue à 1000°C , sous pression [15, 41].

♦ LiFeO_2 ressemble à LiMnO_2 par son polymorphisme. Ce composé peut se présenter sous trois formes:

– une forme, appelée α , stable thermodynamiquement, ayant une structure cubique type NaCl de paramètre $a = 4.158 \text{ \AA}$, avec les cations distribués d'une manière aléatoire sur le même site. Cette forme est obtenue normalement à 700°C et par refroidissement suffisamment rapide.

– la forme γ est obtenue par l'arrangement ordonné des cations dans la forme α , par un recuit prolongé entre 500 et 650°C . Elle est du type superstructure de NaCl, isostructurale à LiScO_2 , quadratique de paramètres $a = 4.057 \text{ \AA}$ et $c = 8.759 \text{ \AA}$ (figure 1.3).

– une autre forme, $\beta\text{-LiFeO}_2$, métastable, intermédiaire entre la forme α et γ , qui résulte par un chauffage prolongé de la forme γ à moins de 450°C . La maille est supposée être quadratique de paramètres $a = 4.10 \text{ \AA}$ et $c = 4.28 \text{ \AA}$ [38] ou, plus probablement selon les dernières études, monoclinique, de paramètres $a = 8.57 \text{ \AA}$, $b = 11.59 \text{ \AA}$, $c = 5.15 \text{ \AA}$ et d'angle $\beta = 145.7^\circ$ [15].

Toutes les formes sont antiferromagnétiques, le Fe^{3+} ($3d^5$) étant présent sous la forme haut-spin $t_{2g}^3 e_g^2$. La forme α manifeste, malgré la distribution statistique des cations, un certain ordre local, détecté par des expériences de microscopie électronique. Aucune des structures ne peut être assimilée à une

structure lamellaire (bidimensionnelle), ce qui a conduit à la préparation, par échange ionique en sel fondu entre $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et LiNO_3 , d'une forme hexagonale, métastable, dont on connaît très peu les propriétés électrochimiques[15].

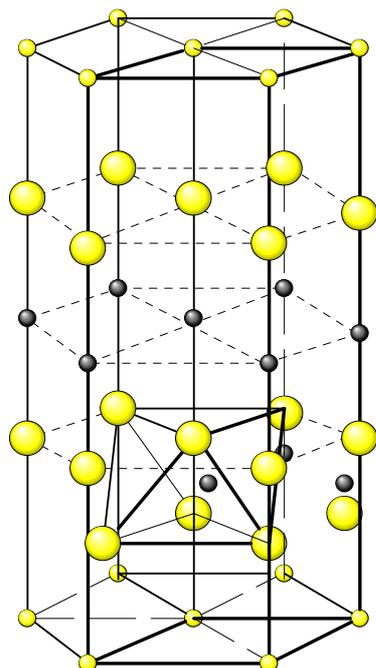
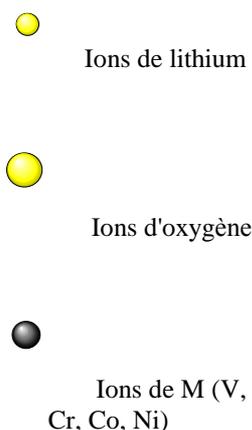


Figure 1.4. Structure des oxydes lamellaires LiMO_2 .



♦ LiCoO_2 , qui est présenté, dans cette série, comme la meilleure cathode pour les piles aux lithium, est un composé noir, isomorphe à $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (figure 3.4) et qui a donc une maille hexagonale de paramètres $a = 2.81 \text{ \AA}$ et $c = 14.05 \text{ \AA}$. La structure est complètement ordonnée et elle est constituée d'octaèdres CoO_6 et d'octaèdres LiO_6 étirés suivant la direction \bar{c} de la maille (figure 1.5 et 1.6). Les octaèdres $(\text{CoO}_6)_n$ peuvent être assimilés à des feuillets, ayant les deux plans parallèles extérieurs constitués par des ions d'oxygène entre lesquels se trouve un plan de ions de cobalt. Entre ces feuillets il existe un gap de van der Waals gouverné par des liaisons faibles, espace qui est occupé dans l'état normal, thermodynamiquement stable, du composé par les ions de lithium. Ces ions de lithium réalisent avec les ions d'oxygène des octaèdres $(\text{LiO}_6)_n$.

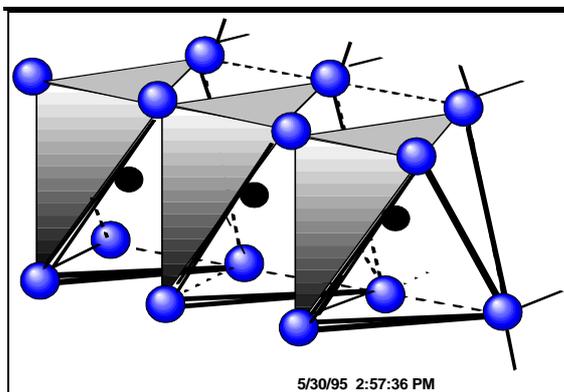


Figure 1.5. Liaisons entre les octaèdres

CoO_6 en LiCoO_2 .

Les ions d'oxygène situés sur les faces des couches $(\text{CoO}_6)_n$ forment des plans entre lesquels il existe un gap de van der Waals, occupé par des ions de lithium.

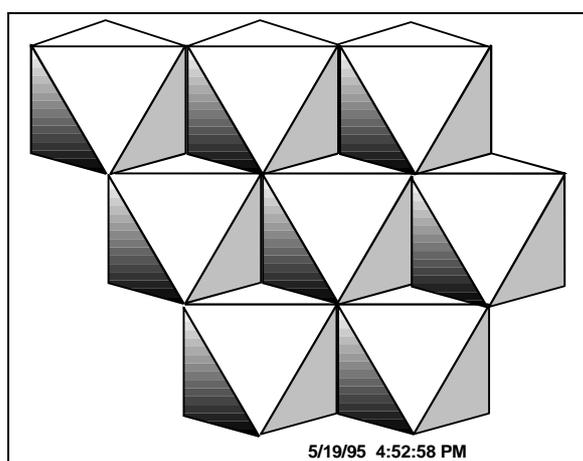


Figure 1.6. Arrangement

compact des octaèdres.

L'analyse par diffraction de rayons X et diffraction des neutrons a montré qu'il y a 3 unités asymétriques de LiCoO_2 par maille (forme O3).

Les données magnétiques et les spectres XPS ont montré la présence du Co^{3+} dans l'état bas-spin $t_{2g}^6 e_g^0$. Les mesures de résistivité ont montré aussi que LiCoO_2 est un semiconducteur [15, 33, 37].

Une autre phase de LiCoO_2 a été préparée par échange ionique entre $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ et une solution de LiCl dans le méthanol. Cette phase a été analysée par diffraction RX et on a trouvé que la maille ne contient plus que 2 unités (forme O2), assemblées de façon à avoir un environnement prismatique des ions O^{2-} autour des ions cobalt. La maille reste hexagonale de paramètres $a = 2.806 \text{ \AA}$ et $c = 9.52 \text{ \AA}$ (2/3 de la valeur du paramètre c de la forme O3). Cette forme O2 se transforme dans la forme O3 à 220°C . Ses propriétés de cathode dans une pile électrochimique ne sont pas meilleures que celles de la forme O3, cette forme O2 étant susceptible de passer facilement à la forme O3 [14].

Dernièrement, une troisième forme a pu être préparée par une méthode sol-gél suivie d'un chauffage modéré, à 400°C . Ce composé est caractérisé par

l'existence d'environ 6% du cobalt total dans le gap de van der Waals, en substitution du lithium. On peut le considérer, d'un certain point de vue, comme un mélange d'une phase hexagonale pure (isomorphe de α -NaFeO₂) et de 6% d'une phase cubique type NaCl (isomorphe de LiScO₂ ou α -LiFeO₂). La maille est hexagonale, de paramètres $a= 2.826 \text{ \AA}$ et $c= 13.886 \text{ \AA}$ [21].

♦ LiNiO₂ est le dernier sujet de la série des composés lamellaires des oxydes doubles LiMO₂, M appartenant à la 1-ère série de transition. Il est caractérisé aussi par des propriétés de polymorphisme, mais les formes sous lesquelles il peut se présenter sont plus diverses. Ainsi, il existe une série complète Li_xNi_(2-x)O₂ qui, pour $x= 0$ conduit au composé NiO, isomorphe de LiFeO₂, cubique de paramètre $a= 4.12 \text{ \AA}$ et, à $x= 1$, est LiNiO₂ type α -NaFeO₂, hexagonal de paramètres $a= 2.89 \text{ \AA}$ et $c= 14.24 \text{ \AA}$. La préparation de LiNiO₂ pur est difficile à cause de l'obtention d'autres composés intermédiaires de la série, ayant des ions de nickel placés sur les sites spécifiques du lithium (dans le gap). Il a été observé que la pureté et la qualité électrochimique de LiNiO₂ hexagonal dépendent fortement des conditions de préparation, notamment la pression de l'oxygène et le traitement thermique [15].

♦ LiCuO₂ n'a pas été synthétisé jusqu'à présent, à cause d'une instabilité chimique évidente de ce composé, malgré l'existence d'oxydes doubles avec les autres métaux alcalins, comme NaCuO₂, KCuO₂, qui sont stables et qui ont des structures stratifiées [15, 38].

1.4. MODELES THERMODYNAMIQUES DE L'INTERCALATION.

Il est nécessaire de rappeler un modèle théorique qui rend compte de la variation du potentiel électrochimique d'un matériau dans lequel on introduit des ions ou des molécules « étrangères », par voie électrochimique. Il existe deux modèles qui ont traité ce problème: le premier (M. Armand, 1978 et développé par A. Lemehaute, 1979) traite séparément le mouvement des ions insérés et des électrons qui arrivent par le circuit extérieur. Ce modèle introduit la notion de couple redox interne en phase solide.

Le deuxième modèle (W.R. McKinnon, 1983) considère l'espèce intercalé comme une espèce atomique neutre, formée d'un ion fixé dans le réseau et des électrons qui se comportent comme un gaz parfait délocalisé sur tout le réseau solide.

❖ Le modèle développé par M. Armand prend en compte séparément les potentiels chimiques des ions intercalés et ceux des électrons selon une statistique de Fermi-Dirac [2].

a) *Les ions intercalés.*

La structure d'accueil est considérée inchangée pendant le processus d'intercalation. Il est supposé aussi que les sites inoccupés sont équivalents et que leur énergie ne dépend pas du degré d'avancement de la réaction.

Une statistique de Fermi-Dirac a été considérée comme la plus pertinente pour exprimer la variation du potentiel chimique des ions:

$$\mu_i^H = \mu_i^{OH} + RT \ln \frac{\text{no. sites occupés}}{\text{no. sites vides}} = \mu_i^{OH} + RT \ln \frac{x}{x_{\max} - x} = \mu_i^{OH} + RT \ln \frac{y}{1-y} \quad (1-3)$$

x étant le coefficient stoechiométrique de l'espèce intercalée et $y = x/x_{\max}$.

b) *Les électrons.*

On suppose que les électrons peuplent progressivement N niveaux énergétiques d'une bande électronique. Le peuplement au niveau énergétique E est donné par la même statistique de Fermi-Dirac:

$$P(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu_F}{RT}}} \quad (1-4)$$

avec $\mu_F = \mu_e$ représentant le potentiel chimique des électrons et, en même temps le niveau de Fermi dans le réseau-hôte. Le taux de remplissage d'une bande électronique de largeur L peut être déduite par intégration:

$$y_e = \frac{\int_{\mu_e^0}^{\mu_e^0 + L} D(E)P(E)dE}{\int_{\mu_e^0}^{\mu_e^0 + L} D(E)dE} \quad (1-5)$$

5)

où D(E) est la densité d'états électroniques dans une bande, considérée comme constante.

Tous calculs faits et en posant $\Theta = (E - \mu_F)/RT$, on obtient:

$$y_e = \frac{1}{L} \left[\Theta - \ln(1 + e^\Theta) \right]^2 \quad (1-6)$$

ce qui conduit à l'expression du niveau de Fermi:

$$\mu_F = \mu_e = \mu_e^o + RT \ln \left[\frac{e^{Ly_e / RT} - 1}{e^{L(1-y_e) / RT} - 1} \right] \quad (1-7)$$

En somme, le potentiel total de l'espèce intercalée est égal à:

$$\mu_M = \mu_e + \mu_i = \mu_M^o + RT \ln \left[\frac{y_i (e^{Ly_e / RT} - 1)}{(1 - y_i) (e^{L(1-y_e) / RT} - 1)} \right] \quad (1-8)$$

Ce modèle de base suppose une dégénérescence multiple des niveaux énergétiques ioniques. Cette hypothèse reste valable seulement tant que les distances entre les ions distribués dans le réseau sont grandes. Dans le cas des composés à domaine très large de concentration de l'espèce intercalée, les interactions électrostatiques modifient, parfois fortement, le potentiel chimique.

Si z est le nombre de sites proches voisins pour un ion M^+ intercalé et E_{MM} l'énergie d'interaction entre deux ions M^+ proches voisins, le potentiel chimique s'exprime avec un terme supplémentaire proportionnel au taux d'occupation des sites et prend la forme:

$$\mu_M = \mu_M^o + zE_{MM}y_i + RT \ln \frac{y_i}{1 - y_i} \quad (1-9)$$

❖ Le modèle du gaz électronique sur le réseau (W.R. McKinnon, R.R. Haering, 1983) [28, 32].

Considérons n ions insérés de chargé z , tels que la composition de la cathode est donnée par $x = n/N$, où N est le nombre de centres actifs dans le matériau de la cathode (sites, atomes ou groupements d'atomes qui sont réduits). La force électromotrice de la cellule électrochimique est donnée, en fonction des potentiels chimiques de la cathode et de l'anode, par:

$$V = -\frac{1}{ze} (\mu - \mu_{\text{anode}}) \quad (1-10)$$

En considérant que μ_{anode} est constant, l'étude théorique porte sur la variation du potentiel chimique de la cathode pendant l'intercalation.

Le changement dF de l'énergie libre F d'un composé d'intercalation en fonction des changements de la valeur de x et de la température T peut être écrite comme:

$$dF = -SdT + \mu dn \quad (I-11)$$

où S est l'entropie. La quantité thermodynamique $(\partial x / \partial \mu)_T$ pour un système d'intercalation est analogue au coefficient isothermique de compressibilité d'un gaz qui est une mesure des fluctuations de la composition x par rapport à une valeur moyenne \bar{x} :

$$\overline{(x - \bar{x})^2} = \frac{kT}{N} \left(\frac{\partial x}{\partial \mu} \right)_T \quad (I-12)$$

Supposons qu'il n'y a pas d'interactions entre les atomes intercalés. Par n_α sera notée l'occupation d'un site α , donc n_α peut prendre la valeur 1 ou 0. L'énergie des atomes insérés sera la somme des énergies individuelles des atomes sur les sites α :

$$E_n = \sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{\alpha} \quad (I-13)$$

L'entropie S peut être décrite dans ce cas par:

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \quad (I-14)$$

où k est la constante de Boltzmann. On en déduit, à la base des approximations thermodynamiques pour la valeur de S, l'expression de l'énergie libre $F = E - TS$ relative à $x = 0$:

$$F = N \{ E_0 x + kT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \} \quad (I-15)$$

L'expression du potentiel chimique $\mu = (\partial F / \partial n)_T$ nous conduit à obtenir la relation:

$$\mu = E_0 + kT \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \quad (I-16)$$

16)

ce qui peut s'écrire sous la forme:

$$x = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{E_0 - \mu}{kT} \right)} \quad (I-17)$$

On calcule la dérivée de x par rapport à μ :

$$\frac{\partial x}{\partial \mu} = \frac{x(1-x)}{kT} \quad (I-18)$$

Le potentiel chimique est exprimé sous forme de tension électrochimique dans une pile dont on mesure la force électromotrice, donc la dérivée $\partial x/\partial V$ est en corrélation directe avec $x(1-x)$, ce qui est représenté sur la figure 1.7.

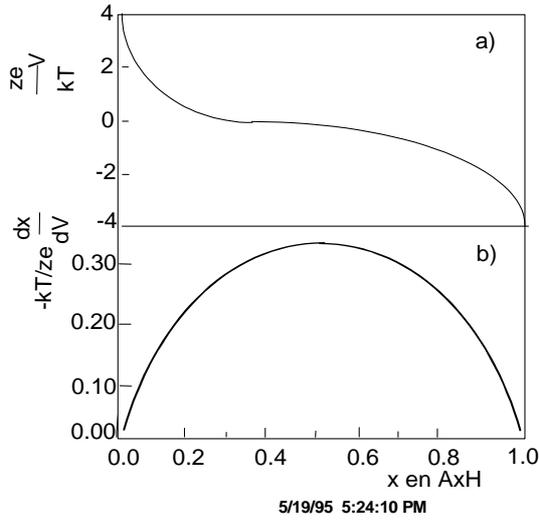
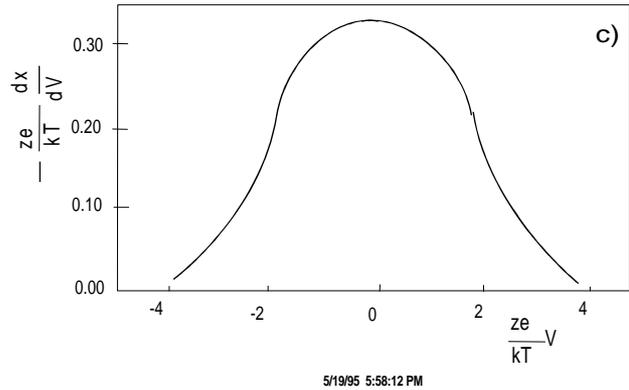


Figure 1.7. La tension (a) et la dérivée (b) en fonction du taux d'intercalation x . La figure c représente la dérivée en fonction de la tension V débitée par la cellule, pour un composé ayant des sites de la même énergie.



Dans tout système réel, l'énergie d'un atome sur un site particulier changera en présence des autres atomes. Dans ce cas, l'énergie d'un système d'intercalation, pour une distribution $\{n_\alpha\}$ deviendra:

$$E\{n_\alpha\} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} n_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ \alpha \neq \alpha'}} U_{\alpha\alpha'} n_{\alpha} n_{\alpha'} \quad (I-19)$$

Considérons d'abord une interaction à longue distance, telle qu'un atome sur un site α puisse interagir avec d'autres atomes situés sur les sites α' , avec une interaction $U_{\alpha\alpha'}=U$. Dans ce cas l'énergie est réduite à l'expression:

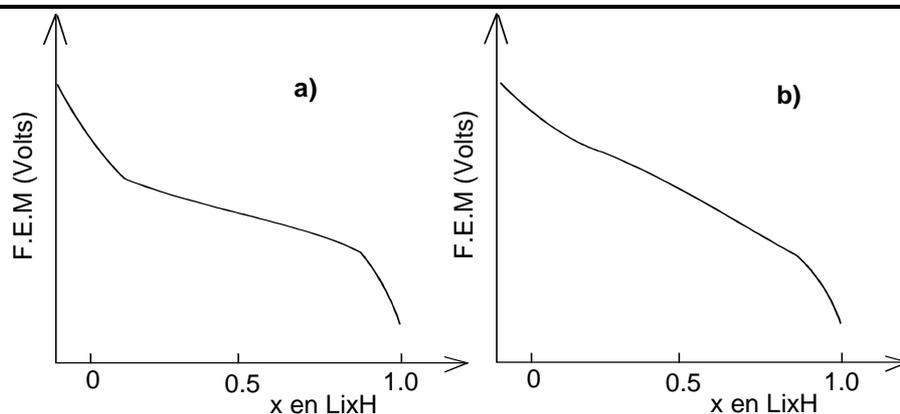
$$E\{n_\alpha\} = E = N(E_0 x + \frac{1}{2} \gamma U x^2) \quad (I-20)$$

de telle façon que le potentiel chimique prenne la forme:

$$\mu = E_0 + \gamma U x + kT \ln \left\{ \frac{x}{1-x} \right\} \quad (I-21)$$

Pour une valeur de $U > 0$ (une interaction répulsive) le voltage de la cellule diminue plus rapidement avec la croissance de x (figure 1.8 b). Pour une valeur de $U < 0$, la F.E.M de la cellule peut avoir une variation ayant l'allure montrée sur la figure 1.8 a.

Figure 1.8 a et b.
Variation de la
F.E.M. d'une cellule
d'intercalation dans
le cas d'interactions
faibles a) et
fortement répulsives
b).



5/22/95 8:28:06 PM

L'utilisation de l'équation I-21 pour décrire des interactions à courte distance amène à définir le coefficient γ comme étant le nombre des sites du plus proche voisinage de l'atome considéré.

Des séparations des phases se produisent pour des valeurs de $U < 0$, tant dans le cas des interactions à longue distance qu'à courte distance. Par contre, des interactions répulsives ($U > 0$) à courte distance peuvent produire des réorganisations d'un réseau dans des supra-réseaux particuliers. Une discussion sur les réorganisations des réseaux et les moyens expérimentaux pour les observer sera détaillée dans le chapitre II.

1.5. OBJECTIFS DANS LE DOMAINE D'ETUDE DES PILES AU LITHIUM.

Les caractéristiques des piles au lithium sont étudiées en fonction du domaine d'application; par exemple, pour une automobile électrique, des piles ayant des densités d'énergie de plus de 200 Wh/Kg sont nécessaires.

Des considérations générales conduisent aux caractéristiques suivantes qui sont demandées aux piles au lithium et aux cathodes d'intercalation [1, 2, 8, 31] :

- ♦ grande énergie libre de réaction (en correspondance avec une tension électrochimique élevée).
- ♦ densité de charge élevée (grand domaine de variation de composition en lithium).
- ♦ grand coefficient de diffusion du lithium dans le réseau-hôte.

- ♦ changements structuraux minimaux en fonction de la composition en lithium.
- ♦ réversibilité électrochimique.
- ♦ stabilité en fonction du temps en contact avec l'électrolyte (auto-décharge minimale).
- ♦ bonne conductivité électronique (surtensions diminuées donc une stabilité implicite de l'électrolyte).

1.6. OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE.

Nous avons porté notre attention sur LiCoO_2 pour les raisons qui ont été exposées (chap. 1.1 et 1.5) et notamment à cause d'une densité de charge assez élevée et de sa résistance à plusieurs centaines de cycles charge - décharge. Dans la série des oxydes mixtes de lithium et des cations de la première série de transition (de type LiMO_2 où $M = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$), celui qui présente de loin les meilleures propriétés est LiCoO_2 . Son désavantage majeur est le coût élevé du cobalt et sa relative toxicité par rapport au nickel, fer, manganèse ou même chrome. *Un de nos objectifs a été d'étudier certaines substitutions du cobalt par un élément voisin comme taille et ionicité et qui puisse rendre la pile plus économique tout en gardant sa réversibilité et sa capacité de charge.*

Afin de rendre ce matériau d'un intérêt économique évident, nous avons étudié deux séries de substitution du cobalt par deux éléments très proches: le fer et le nickel. On va donc étudier le composé de base LiCoO_2 et les deux séries de substitutions: la solution solide $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y = 0-0.45$) et la solution solide $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($y = 0-1$). Pour chaque série, nous avons étudié les conditions de préparation et nous avons appliqué la desintercalation chimique comme procédé de base pour obtenir des composés desintercalés. Du point de vue théorique, nous nous sommes penché sur l'étude du processus de désintercalation du lithium dans LiCoO_2 et dans les phases substituées, ainsi que les changements que ces processus, cumulés, peuvent induire dans sa structure.

									Li ⁺¹ 0.76
Ions	Sc ³⁺	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺	Ni ³⁺	
Rayon (Å)	0.75	0.67	0.64	0.62	0.58	0.55	0.55	0.56	

Tab. 2.1. Rayons ioniques du Li et des métaux de la I-ère série de transition (environ. octaédrique).

(selon Handbook of Chemistry and Physics, 74-th edition, CRC-Press, New York, 1993)

Nous avons essayé aussi d'élucider des aspects liés au *transfert d'électrons* pendant le processus d'intercalation-desintercalation et *les modifications de structure liées à ce transfert*. Bien que des études du même type aient été réalisées avec des composés desintercalés par voie électrochimique (voir chap. 3.1), en ce qui nous concerne nous avons analysé ces mécanismes sur des échantillons obtenus en utilisant la méthode de *desintercalation chimique*. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport à la désintercalation électrochimique:

- ✧ échantillons beaucoup plus homogènes, plus proches de l'équilibre thermodynamique.
- ✧ la pureté des échantillons produits par desintercalation chimique est beaucoup plus grande que celle des échantillons obtenus par électrochimie (dans ce dernier cas intervenant les différents additifs indispensables au processus comme le graphite, ou les traces de sel de fond).
- ✧ les masses manipulées pendant les réactions sont beaucoup plus importantes, ce qui nous a permis d'envisager des analyses par diffractions de neutrons, pour combler le manque évident d'informations structurales qui auraient pu être obtenues par d'autres moyens (diffraction des rayons X, EXAFS etc).
- ✧ le taux de lithium desintercalé peut être (dans certains cas) plus important que par voie électrochimique et ceci sans altération ou destruction de la structure du matériau - hôte.

Bibliographie Chapitre I.

- [1]. K.M. ABRAHAM, Status of rechargeable positive electrodes for ambient - temperature lithium batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 7, pg.1-43 , (1981/1982).
- [2]. M. ARMAND, Thèse, *Université Scientifique et Médicale, Grenoble, 1978.*
- [3]. J.J. AUBORN and Y.L. BARBERIO; Lithium Intercalation Cells Without Metallic Lithium; *J. Electrochemical Soc*, vol. 134, no. 3, pg. 638-641, (1987).
- [4]. D. AURBACH, M.L. DAROUX, PW. FAGUY; Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions; *Journal of electrochemical Society*, Vol. 134, No.7, (1987).
- [5]. S.BASU and W.L. WORRELL; Fast Ion Transpots in Solids, *Elsevier North Holland Inc., 1979.*
- [6]. Jean BRENET, *Energétique des générateurs électrochimiques, Technique et documentation - Lavoisier, Paris 1987.*
- [7]. R..BERGER and L.E.TERGENIUS; Room Temperature Synthesis and Structural Characterization of Monoclinic LiCuO_2 by X-ray and Neutron Diffraction; *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 203, pg. 203-207, (1994).
- [8]. R. BITTIHN, Problems Related to Polymer Battery design, *Varta Batterie AG, (1986).*
- [9]. J.R.DAHN and W.R. McKINNON; Thermodynamics of Lithium Intercalation from High Resolution Electrochemical Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, no. 8, pg.1823-1827, (1984). .
- [10]. C. DELMAS, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER; Stabilité Relative des Environnements Octaédriques et Prismatiques-Triangulaires dans les Oxydes Lamellaires Alcalins A_xMO_2 ; *Mat. Res. Bull*, Vol. 11, pg. 1483-1488, (1976).
- [11]. C. DELMAS, C. FOUASSIER and P. HAGENMULLER; Structural Classification and Properties of the Layered Oxides; *Physica*, vol. 99 B, pg. 81-85, (1980).
- [12]. C.DELMAS, JJ.BRACONNIER, A.MAAZAZ and P.HAGENMULLER; Soft Chemistry in A_xMO_2 sheetoxides, *Révue de Chimie Minérale*, 19, p.343, (1982) .

-
- [13]. C.DELMAS, G.LE FLEM, C.FOUASSIER et P.HAGENMULLER, Etude Comparative des Propriétés Magnétiques des Oxydes Lamellaires $ACrO_2$ (A= Li, Na, K), *Journal of Physical Chemistry of Solids*, vol. 9, p. 55-57, (1978).
- [14]. C. DELMAS, J.J. BRACONNIER and P. HAGENMULLER; A New Variety of $LiCoO_2$ With an Unusual Oxygen Packing Obtained by Exchange Reaction; *Mat. Res. Bull*, vol. 17, pg. 117-123, (1982).
- [15]. J.DESILVESTRO and O.HAAS; Metal Oxides Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review; *J.Electrochem. Soc.*, 137-1, p.5C, (1990).
- [16]. P.G. DICKENS, Oxide Insertion Compounds, *Intercalation Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 1982, pg. 539-561.
- [17]. D.FAUTEUX, R.KOKSBANG, Rechargeable lithium battery anodes: alternative to metallic lithium; *J. Applied Electrochem.*, vol.23 , pg. 1-10, (1993).
- [18]. M.J. GESELBRACHT and co; Environement and Ion Mobility in $LiNbO_2$: Interferences from Structure, Physical Propr. and NMR, *J. Phys. Chem*, vol. 97, pg. 7102-7107, (1993).
- [19]. J.B. GOODENOUGH, K. MIZUSHIMA and T. TAKEDA; Solid-Solution Oxides for storage-Battery Electrodes; *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, supplement 19-3, pg. 305-313, (1980).
- [20]. N.A. GODSHALL, I.D. RAISTRICK and R.A. HUGGINS; Relationship - among Electrochemical, Thermo-dynamic and Oxygen Potential Quantities in Lithium Metal-Oxygen Molten Salt Cells; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 131, No. 3, pg. 543-549, (1984).
- [21]. R.J. GUMMOW and M.M THACKERAY; Structure and Electrochemistry of Lithium Cobalt Oxide Synthesised at $400^\circ C$; *Mat. Res. Bull*; vol. 27, pg. 327-337, (1992).
- [22]. T. HIBMA; Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides, *Intercalation Chemistry*, Academic Press Inc., New York, 1982.
- [23]. T.A. HEWSTON and B.L. CHAMBERLAND; A Survey of First-Row-Oxides $LiMO_2$ (M= Sc-Cu); *J.Phys. Chem. Solids*, vol. 48, no.2, pg. 97-108, (1987).

- [24]. W.B. JOHNSON and W.L. WORRELL; Lithium and Sodium Intercalated Dichalcogenides; *Synthetic Metals*, vol. 4, pg. 225-248, (1982).
- [25]. Larbi EL FARH, Thèse de doctorat, *Université Pierre et Marie Curie Paris VI*, 1993.
- [26]. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI; Electrochemical Aspects of the Deintercalation of Layered AMO_2 Compounds; *Journal of Power Sources*, vol. 14, pg. 231-234, (1985).
- [27]. N. LEBRUN, A. TRANCHANT et R. MESSINA, Formation of Passivating Layer on Lithium During its Storage in PC based electrolytes; *J. Electrochemica Acta*, 1992.
- [28]. C. LEVY-CLEMENT, Caractérisation de l'Intercalation par Voltamétrie et Diffraction de Rayons X in Situ, *GFCI, Galerne*, 1983.
- [29]. A.P. LEGRAND and S. FLANDROIS; Chemical Physics of Intercalation; *Plenum Press, New York*, 1987.
- [30]. A. MENDIBOURE, C. DELMAS and P. HAGENMULLER; New Layered Structure Obtained by Electrochemical Deintercalation of the Metastable $LiCoO_2$ (O2) Variety; *Mat. Res. Bull*; vol. 19, pg. 1383-1392, (1984).
- [31]. W.R. McKINNON and R.R. HAERING; Strain Effects in Intercalation Systems; *Solid State Ionics*, vol. 1, pg. 111-120, (1980).
- [32]. W.R. McKINNON and R.R. HAERING, Physical Mechanism of Intercalation, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1983.
- [33]. J. MOLENDÁ; Electronic Model of Intercalation Process; *Solid State Ionics*, vol. 3, (1983).
- [34]. J. MOLENDÁ; Electronic Processes in Electrode Materials of A_xMX_2 -type; *Phys. Stat. Sol*, vol. b122, pg. 591-598, (1984).
- [35]. D.W. MURPHY and P.A. CHRISTIAN; Solid State Electrodes for High Energy Batteries; *Science*, vol. 205, pg. 651-656, (1979).
- [36]. G. NAGASUBRAMANIAN and A.I. ATTIA; Effects of 12-Crown-4 Ether on the Electrochemical Performance of CoO_2 Based Li-Polymer Electrolyte Cells; *Proc. Electrochem. Soc*, vol. 91, no. 3, pg. 207-216, (1991).
- [37]. M. OKU; X-Ray Photoelectron Spectrum of Low-Spin Co(III) in $LiCoO_2$; *J. Solid State Chem.*, vol. 23, pg. 177-185, 1978.

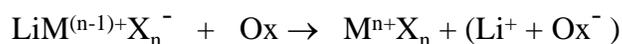
-
- [38]. PAUL PASCAL , *Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome II et XVII, Masson et C^e, Paris, 1963.*
- [39]. E.J. PLICHTA and W.K. BEHL; The Rechargeable $\text{Li}_x\text{TiS}_2/\text{LiAlCl}_4/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Solis State Cell; *J. Electrochemical Soc*, (1992).
- [40]. Yair EIN-ELI et all; The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition; *Electrochemica Acta*, vol.39, No. 17, pg. 2559-2569, (1994).
- [41]. J.N. REIMERS & co.; Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO_2 Prepared at Low Temperatures; *J. Electrochem. Soc*, vol. 140, no. 12, (1993).
- [42]. SCROSATI; Non-Aqueous Lithium Cells; *Electrochemica Acta*, vol. 26, no.11, pg. 1559-1567, (1981).
- [43]. H. THOMPSON; Electrochemical Potential Spectroscopy: A New - Electrochemical Measurement; *J. Electrochem. Soc.*, vol.126, no.4 , pg. 608-616, (1979).

CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES.

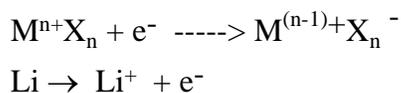
2.1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PAR DESINTERCALATION CHIMIQUE.

La préparation des phases stoechiométriques en lithium (non-soumises à la desintercalation) a eu lieu par les méthodes classiques de synthèse à haute température à partir d'oxydes ou de carbonates, en four programmable en température. Les conditions spécifiques d'élaboration de chaque composé seront décrites dans la section respective.

La desintercalation chimique est une méthode qui consiste à desinsérer des ions (ou des atomes) du réseau du matériau-hôte, principalement par la réaction avec un agent oxydant suffisamment fort permettant, d'une part, le passage de l'ion M dans un état d'oxydation supérieur par le transfert d'un ou plusieurs électrons et, d'autre part, l'extraction des ions intercalés vers la surface du cristal et ensuite leur passage en solution. Les réactions qui ont lieu sont du type:



L'ion de l'élément de transition M passe à un état d'oxydation plus élevé en gardant la structure cristalline initiale. Il devient à son tour un oxydant suffisamment fort pour servir ensuite comme matériau de cathode dans une pile électrochimique:



Pour que le processus de desintercalation chimique ait lieu, il faut en même temps remplir des conditions concernant le matériau-hôte, l'oxydant et aussi le solvant:

¹ Le matériau-hôte doit avoir en premier lieu une structure qui puisse permettre aux ions intercalés de se déplacer. Cela peut-être soit une structure

monodimensionnelle (chaînes d'atomes) soit une structure bidimensionnelle (plans). L'ion fixe M doit avoir la possibilité de transiter entre deux (ou plusieurs) états de valence et en même temps il doit être lié à des anions stables, qui ne participent pas aux réactions redox qui ont lieu, par voie chimique ou électrochimique.

, *L'oxydant* est soumis lui aussi à des contraintes importantes:

² son potentiel redox doit être suffisamment positif pour déplacer l'équilibre de réaction dans le sens de l'extraction des ions insérés.

² il doit être soluble dans le solvant non-aqueux utilisé avec lequel il ne doit pas réagir. Les sels qu'il génère avec les ions insérés doivent être solubles dans ce solvant.

² il doit être facile à enlever une fois la réaction finie, soit par simple rinçage soit par léger chauffage.

² le choix de l'oxydant doit être porté sur des composés qui n'altèrent ou qui n'attaquent pas, ou le moins possible, la matrice du composé-hôte.

f Le solvant (aprotique) doit avoir une constante dipolaire grande, pour permettre la solubilisation des sels produits dans la réaction. En même temps (pour la plupart des cas) il doit contenir dans sa structure des groupements organiques de type alkyl permettant la solvataion des molécules organiques ou minérales non-polaires. Il doit résister à l'oxydation produite par l'agent oxydant et pour cela son domaine de stabilité redox doit être suffisamment étendu (plusieurs volts) pour éviter les décompositions. Les solvants protiques, l'eau incluse, sont à éviter parce que, par la réaction avec l'oxydant, ils génèrent des ions H⁺ qui attaquent la « matrice » oxygénée de LiMO₂.

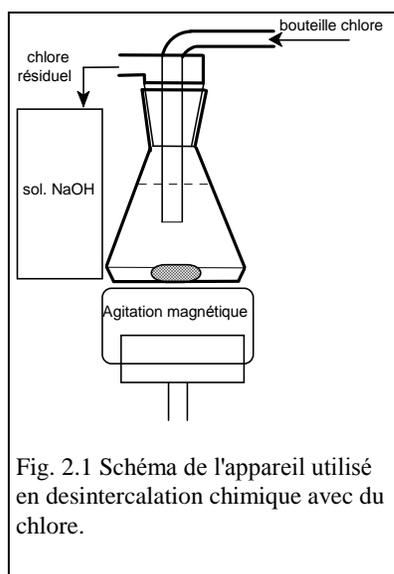


Fig. 2.1 Schéma de l'appareil utilisé en desintercalation chimique avec du chlore.

En plus des conditions exposées plus haut, liées au choix des matériaux, des oxydants et des solvants, on ajoute des restrictions d'ordre économique et écologique: tous les matériaux doivent être recyclables et être aussi les moins chers, les moins polluants et les moins toxiques possibles.

Nous avons utilisé dans la suite du travail les matériaux desintercalés par voie chimique pour constituer des piles électrochimiques et vérifier les qualités des matériaux obtenus par ce moyen.

Tous les composés de substitution ont été soumis au même traitement par desintercalation chimique et ils ont été caractérisés du point de vue structural et électrochimique.

Le procédé expérimental de desintercalation chimique consiste dans le traitement des matériaux sous forme de poudre avec l'oxydant dissous dans l'acétonitrile, dans une fiole en Pyrex comportant un dispositif de fermeture du type Rodaviss qui permet la fermeture hermétique, pendant la réaction, sans laisser pénétrer de traces d'eau (fig.2.1).

Pour éviter la présence des traces de l'eau, l'acétonitrile utilisé a été déshydraté préalablement sur des tamis moléculaires. Les réactions ont eu lieu sous agitation magnétique constante. Le temps de réaction a été variable, entre 10 heures et 7 jours.

Les produits ont été ensuite filtrés rapidement sous vide, lavés à l'acétonitrile sec pour enlever les traces d'oxydants et des sels formés au cours de la réaction et séchés en étuve à 120°C pendant une heure.

Choix des Oxydants.

Les oxydants qui ont été utilisés jusqu'à présent en milieu non-aqueux ont été principalement l'iode I_2 et le brome Br_2 dans l'acétonitrile [13].

Récemment ont été utilisés deux autres oxydants (NO_2Cl et MoF_6) mais les effets sur $LiCoO_2$ (les taux de lithium obtenus, spécialement) et les corrélations avec l'évolution de la structure n'ont pas été étudiés en détail. De

tels oxydants présentent aussi l'inconvénient majeur d'avoir un coût très élevé et une difficulté de recyclage évidente [37].

Nous avons porté notre attention vers des oxydants usuels mais à forte capacité oxydante. Nous avons donc utilisé le brome, le chlore gaz, le peroxydisulfate (persulfate) de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, le chlorure et trichlorure d'iode ICl et ICl_3 et une molécule organique (thiantrène) oxydée électrochimiquement au préalable. Les oxydants utilisés et leurs potentiels d'oxydation par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH) et en milieu d'acétonitrile sont énumérés dans le tableau no.2.2. Une estimation préalable du potentiel d'oxydation du brome en milieu aqueux (1.065 V/ENH) indique qu'il ne serait probablement pas capable d'oxyder totalement le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Le potentiel du brome dans une pile brome/lithium serait $E = E(\text{Br}_2) - E(\text{Li}) = 1.065 - (-3.02) = 4.085 \text{ V}$. Ceci correspond sur une courbe de décharge de LiCoO_2 à des valeurs de $x = 0.6-0.65$.

Nous avons pu effectuer des réactions de desintercalation chimique en utilisant des solutions concentrées de brome dans l'acétonitrile (nous permettant d'obtenir des rapports molaires $\text{Br}_2/\text{LiCoO}_2$ entre 2/1 et 5/1) et nous avons pu obtenir des taux de desintercalation entre $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.83}\text{CoO}_2$. L'explication peut résider, d'une part, dans le fait que le potentiel du brome est plus élevé dans l'acétonitrile que dans l'eau et, d'autre part parce que, par des processus de physiosorption du brome sur la poudre de LiCoO_2 , la concentration de celui-ci peut arriver à des valeurs beaucoup plus grandes à l'interface solide - liquide que dans le reste de la solution. Il est essentiel de noter que le milieu non-aqueux modifie le potentiel redox d'un composé.

Dans le cas des oxydants, leur potentiel peut être plus grand que dans l'eau, vu le rôle de tampon redox et de pH de l'eau¹. Les valeurs exactes des potentiels redox dans des milieux non-aqueux sont difficiles à obtenir, parce qu'il intervient le problème de l'électrode de référence et de son potentiel.

¹ Le rôle limiteur redox de l'eau est expliqué généralement par les deux types de réaction que l'eau peut avoir avec une substance qui est dissoute: si le potentiel redox de cette substance est plus grand que le potentiel d'oxydation de l'eau, elle va oxyder l'eau avec la formation de l'oxygène et des ions de hydronium H_3O^+ . Dans le cas où le potentiel redox serait plus petit que le potentiel de réduction de l'eau, c'est l'eau qui va accepter des électrons pour se réduire en hydrogène et des ions HO^- . Le potentiel redox de la substance ne peut donc jouer qu'entre les limites fixées par l'eau.

Oxydant	Réaction	Potentiel Redox (V/ENH)*	x expérim.
Br ₂ brome	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1.05	0.49
Cl ₂ chlore	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	~1.35	0.19
ICl chlorure de iode	$\text{ICl} + 2e^- \rightarrow \text{I}^- + \text{Cl}^-$	~1.53	0.26
ICl ₃ trichlorure de iode	$\text{ICl}_3 + 4e^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{Cl}^-$	~1.69	0.40
S ₂ O ₈ ²⁻ peroxodisulfat en DMSO	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	~2.05	0.43
C ₁₂ H ₈ S ₂ ⁺ thiantrène en acétonitrile	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2^+ + e^- \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2$	2.07	0.35

* selon Ch. K. Mann et K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, Marcel Decker, New York, 1970.

Tableau 2.2. Potentiels redox des oxydants utilisés et taux de desintercalation obtenus.

A l'exception du chlore, tous les réactifs ont été dissous dans l'acétonitrile déshydraté jusqu'à avoir les proportions nécessaires. Le chlore a été barboté constamment pendant toute la durée de la réaction. Nous avons constaté une capacité toute particulière de dissolution du chlore dans l'acétonitrile.

Les deux chlorures d'iode ICl et ICl₃ sont très solubles dans l'acétonitrile et permettent d'obtenir des taux de desintercalation élevés, ayant toutefois l'inconvénient, tout comme le chlore, de produire des chlorures de lithium qui ne sont pas très solubles et qui nécessitent des volumes importantes d'acétonitrile pour le rinçage.

Dans le cas du Na₂S₂O₈, qui est peu soluble dans l'acétonitrile, nous avons essayé d'effectuer la réaction en milieu de DMSO, et obtenu des résultats plus satisfaisants qu'en utilisant l'acétonitrile. Il reste néanmoins un oxydant plus difficile à utiliser et peu approprié à une desintercalation chimique en milieu non-aqueux.

Le thyantrène est une molécule organique $(C_6H_4)_2S_2$ utilisé comme oxydant dans les études des interfaces semiconducteurs-électrolytes non-aqueux. Dans son état normal, elle est sous forme réduite, donc nous l'avons d'abord transformée sous la forme oxydée par une oxydation d'une solution 1M dans une cellule électrochimique à électrodes de platine. La solution qui en a résulté a été utilisée ensuite comme agent de desintercalation. Son avantage majeur est sa bonne solubilité dans l'acétonitrile et son potentiel d'oxydation élevé mais son désavantage est lié au fait qu'elle doit être d'abord oxydée, ce qui complique la préparation.

En ce qui concerne l'effet des traces d'eau sur la réaction, si l'acétonitrile de départ n'est pas suffisamment déshydraté (maximum 30 ppm H_2O) nous avons pu observer la formation in-situ des acides qui attaquent l'oxyde, accompagnée du passage en solution des ions de cobalt (nickel ou fer) en même temps que celui des ions de lithium. Le principe de ce type d'attaque acide ayant lieu en milieu aqueux a déjà été décrit comme une méthode de desintercalation chimique [20] basée sur un effet compétitif cinétique: les ions de lithium passent en solution plus rapidement que les ions M^{3+} et par concurrence cinétique résultent des matériaux desintercalés. Le défaut majeur de cette technique est effectivement cette attaque du réseau-hôte, processus qui n'est pas présent dans une desintercalation chimique en milieu non-aqueux.

2.2. ANALYSE CHIMIQUE.

Tous les composés non-desintercalés et les échantillons préparés selon les méthodes décrites en 2.1., ont, d'abord, été caractérisés du point de vue de leur composition par une analyse chimique utilisant des étalons primaires (compléxonometrie du cobalt, du fer et du nickel et iodometrie pour l'oxygène) ou secondaires (spectrométrie d'absorption atomique en flamme pour le lithium).

La première étape de l'analyse est constituée par la dissolution dans HCl concentré sous chauffage modéré, méthode qui dissout complètement les produits. Dans le cas de certains composés fortement desintercalés et qui ont

une capacité oxydante très élevée, il a été nécessaire de chauffer le mélange HCl-produit jusqu'à l'ébullition. Les solutions qui ont résulté et qui contiennent des ions de Li^+ et Co^{2+} , Ni^{2+} ou Fe^{3+} ont permis d'obtenir la composition chimique exacte des échantillons.

Les techniques utilisées sont les suivantes:

a. *Spectroscopie d'absorption atomique en flamme* pour le lithium, sur un spectromètre Adler fonctionnant sur flamme oxydante d'acétylène, ayant une résolution de 0.1 mg/litre en lithium.

Le principe consiste dans l'injection d'une solution contenant le cation métallique (dans notre cas l'ion de lithium) dans une flamme produite par la combustion d'un gaz (l'acétylène ou le méthane) sous un régime de température adéquat (flamme oxydante ou réductrice et débit de gaz contrôlé en fonction de la nature du cation). L'appareil est composé d'une lampe ayant le filament en tungstène et contenant des vapeurs de lithium, d'un brûleur prévu avec un capillaire permettant l'injection sous un débit constant de la solution à analyser, directement dans la flamme, d'une partie de détection (une photodiode) et d'une partie d'amplification et d'enregistrement.

L'élément chimique qui compose une lampe produit un spectre spécifique d'émission par excitation thermique à partir du filament en tungstène (souvent dans le domaine du visible, comme dans le cas du lithium et des métaux alcalins ou, parfois, dans le domaine de l'UV).

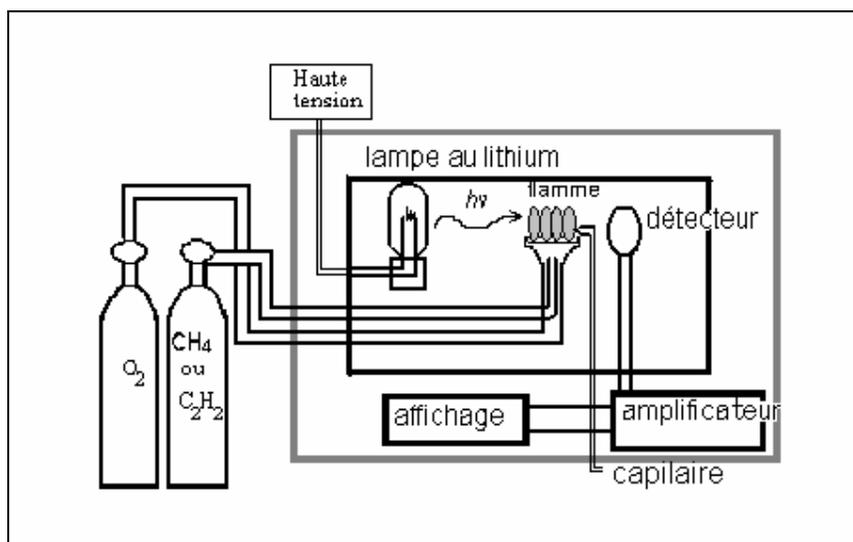


Figure 2.2 Schéma du spectromètre d'absorption atomique en flamme.

D'autre part, le même élément, excité dans la flamme, est susceptible d'absorber la radiation qu'il produit dans la lampe. Donc la radiation d'émission spécifique produite par la lampe de lithium et qui arrive sur le détecteur aura une intensité plus petite en présence d'une solution de Li^+ injectée dans la flamme qu'en l'absence de celle-ci. Il résulte que la concentration dans l'élément à analyser (ici le Li^+) est inversement proportionnelle à l'intensité détectée par la photodiode.

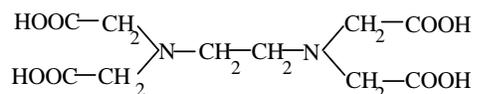
En pratique on utilise l'interpolation graphique sur une droite obtenue en mesurant plusieurs solutions de concentrations connues en Li^+ . Nous avons préparé et utilisé des solutions étalon de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1.0 mg/l de Li^+ . Les solutions de concentrations inconnues ont été diluées de façon à encadrer les valeurs analysées dans la gamme de 0-1 mg/l Li^+ .

b. Analyse par complexonometrie (avec $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) du contenu de cobalt, nickel et fer.

L'analyse par complexonometrie fait partie des méthodes classiques de dosage chimique. Elle est basée sur une réaction spécifique entre un cation métallique et le sel de sodium de l'acide ethylènediaminotetraacétique (H_4EDTA):



où H_4EDTA a la formule chimique développée suivante:



Cette méthode présente l'avantage d'une spécificité de la réaction du Na_2EDTA avec certains cations à des valeurs de pH assez strictement déterminées et de la masse molaire élevée du radical H_2EDTA , ce qui réduit les erreurs expérimentales.

De point de vue expérimental, l'analyse consiste dans la standardisation d'une solution 0.1 ou 0.05 M de Na_2EDTA par titrage avec une solution de concentration connue de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Les solutions à analyser sont titrées ensuite avec cette solution standardisée, en présence d'un indicateur approprié et dans un milieu ayant un pH stabilisé par l'utilisation d'une solution tampon.

Ainsi le Co^{2+} est titré à $\text{pH} = 4.5$ (tampon acétate de Na - acide acétique) en présence de quelques gouttes de solution 5% d'orange de xylénol, jusqu'au virage du violet au jaune. Le fer est d'abord passé complètement sous la forme de Fe^{3+} par chauffage avec HNO_3 et titré à $\text{pH} = 2-3$ en présence d'une solution 1% d'acide sulfosalicylique, jusqu'au virage du pourpre au jaunâtre. Le Ni^{2+} en présence du Co^{2+} est déterminé par différence du volume de Na_2EDTA pris à la titration du Co plus le Ni et du volume de Na_2EDTA pris à la titration après la complexation du Ni par la diméthylglyoxime, toujours au $\text{pH} = 4.5$ (pour des détails voir [4]).

c. Analyse du contenu en oxygène réductible.

Certains des oxydes (surtout des oxydes des métaux de transition) présentent un non-stoéchiométrie (un déficit ou un excédent) en oxygène par rapport à leur état d'oxydation théorique.

Des propriétés importantes des cristaux d'oxydes, comme la conductivité électrique et la diffusion, peuvent être expliquées par la possibilité de créer des lacunes ioniques dans le sous-réseau de l'oxygène ou du cation.

Le déficit en oxygène peut être une conséquence de la charge ionique diminuée sur le réseau cationique, mais peut aussi bien être l'expression des défauts existant dans la structure cristalline de l'oxyde. Dans la plupart des cas, le réseau parfait dans un cristal s'étend seulement sur des petits domaines, qui sont interrompus de différentes façons. Dans les oxydes des métaux de transition, les défauts en oxygène ne sont pas que des défauts ponctuels, mais pour des écarts à la stoechiométrie importants, il peut exister des ions métalliques qui passent dans un état d'oxydation inférieur, en acceptant des électrons de l'oxygène, qui passe lui-même à son tour à l'état atomique.

Ainsi il a été souvent démontré que le contenu d'oxygène dans les supraconducteurs de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$, détermine les différentes transitions liées à la supraconductivité et qui correspondent à des variations de composition en oxygène par rapport à celle ayant $z = 1$ qui est la composition stoechiométrique [23].

Des exemples existent aussi parmi des oxydes de type rutile (TiO_2). Ainsi, des compositions variables en oxygène sont caractéristiques de VO_2 , TiO_2 ,

MnO₂, PbO₂ et CrO₂. Par exemple, TiO_{2-x}, dans l'intervalle 0.1 < x < 0.3, donne lieu à plusieurs oxydes stables [4] .

L'analyse du contenu d'oxygène réductible par iodométrie a été réalisée en utilisant une installation conçue spécialement dans notre laboratoire (voir fig. 2.3) et constituée de deux barboteurs: le premier contient la poudre à analyser (ici le Li_xCoO_{2-y}) et le deuxième une solution saturée de KI.

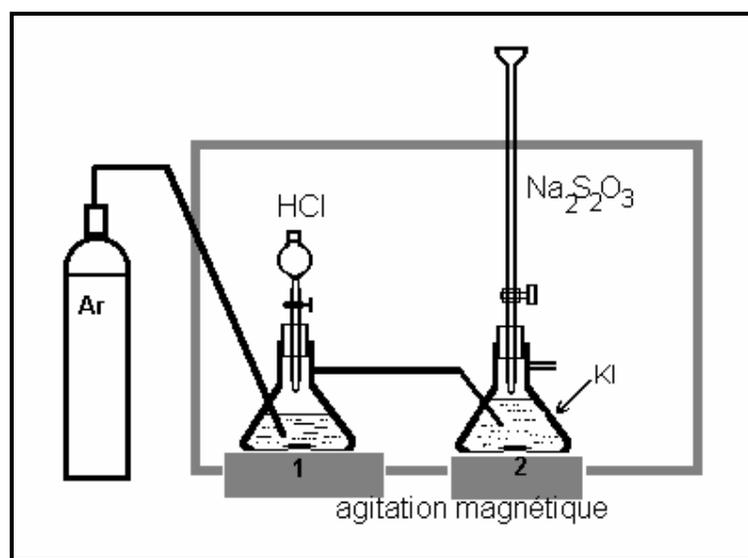
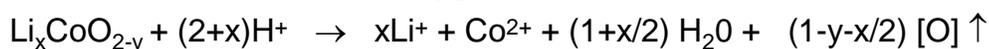
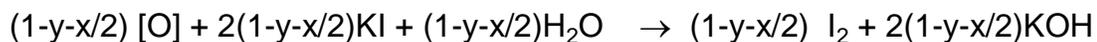


Figure 2.3. Schéma de l'appareil de dosage de l'oxygène réductible dans les oxydes complexes.

Sur toute l'installation on fait passer de l'argon sec avant de commencer toute analyse pour enlever les traces d'air. L'analyse fonctionne selon le principe suivant: l'échantillon est traité à l'acide chlorhydrique concentré dans une fiole fermée 1. Dans ce mélange passe un courant d'argon sec qui barbote continuellement pour entraîner l'oxygène qui est produit dans la réaction:

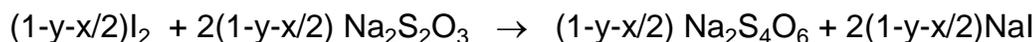


L'oxygène moléculaire dégagé peut oxyder la solution d'iodure de potassium située dans le barboteur 2, pour générer de l'iode:



Nous titrons finalement l'iode formé en solution, qui sera proportionnel à la quantité d'oxygène réductible contenue dans la masse de produit initial.

Le titrage sera fait à l'aide du thiosulfate de sodium, qui réagit avec l'iode selon l'équation:



Peu avant le point d'équivalence, quelques gouttes de solution d'amidon augmentent la précision de la titration (l'amidon forme un complexe d'absorption avec l'iode, de couleur brun foncée).

Cette méthode présente l'avantage d'une grande précision mais elle est assez lente. Une version équivalente consiste dans le traitement de l'échantillon en poudre directement avec HCl concentré, en présence de la solution de KI.

Les réactions qui ont lieu peuvent être assimilées à celles décrites plus haut, même si le mécanisme intime peut être différent dans le cas des composés très oxydants.

La fiabilité de cette méthode est assurée à condition d'analyser un échantillon « en blanc », c'est à dire titrer un mélange formé de solution saturée de KI et d'HCl à la concentration de travail, pour connaître leur contenu en oxygène dissous, oxygène qui pourrait déterminer une certaine erreur. L'iode qui se forme par la réaction de l'oxygène avec le KI est titré aussi avec une solution standard de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, comme dans la méthode précédente.

Le calcul conduit, dans les deux cas, à l'équation:

$$\frac{m}{M} 2\left(1 - y - \frac{x}{2}\right) = \frac{TV}{158.107} \quad (\text{II-1})$$
$$M = 6.94x + 90.933 - 16y$$

où M est la masse molaire du $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}$.

T est le titre de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée à la titration (en g/cm^3).

V est le volume de solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé à la titration (en cm^3).

V sera remplacé par $V' = V - V_{\text{blanc}}$, dans la méthode directe.

2.3. MESURES ELECTROCHIMIQUES.

Les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'une interface SOPEGE, dans un montage dont le schéma est décrit dans la figure 2.4.

L'appareil est composé d'un potentiostat pouvant assurer une stabilité du courant jusqu'à $1\mu\text{A}$, sur une plage de tensions allant de -5V à $+5\text{V}$.

Il dispose d'une interface analogique - digitale travaillant sur 16 bits, permettant un contrôle complet et une acquisition des données sur un ordinateur compatible IBM-PC (Commodore 80286), simultanés sur 6 cartes reliées à 6 cellules électrochimiques.

La précision des mesures est de $1\mu\text{A}$ et de $30\mu\text{V}$.

La périodicité des mesures de la tension aux bornes de chaque cellule peut être modifiée en fonction de la masse de la cathode et du courant utilisé (couramment entre 60-180 secondes).

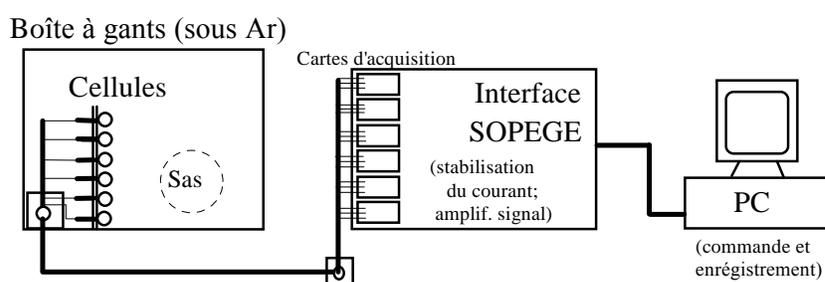


Figure 2.4. Schéma de l'installation de test électrochimique des piles au lithium.

Figure 2.5. Schéma électronique de l'interface Sopège.

Les cellules utilisées sont constituées de trois électrodes montées dans un corps à trois branches en T, exécuté en verre Pyrex, conformément à la figure 2.5.

Les électrodes sont constituées par un corps en nickel. L'électrode de travail (la cathode) contient le matériau à tester, pressé entre deux rondelles d'éponge de nickel. L'anode et l'électrode de référence ont du lithium pressé dans un trou cylindrique exécuté dans l'axe du corps de l'électrode.

L'utilisation d'une électrode de référence est dictée par la nécessité d'éviter toute influence du passage du courant sur l'anode. Le courant circule entre la cathode et l'anode mais la force électromotrice de la cellule est mesurée par la différence de potentiel électrochimique entre la cathode et l'électrode de référence, qui ne participe en aucune manière à la réaction.

Le montage des cellules a été complètement effectué dans une boîte à gants isolée de l'extérieur et balayée continuellement par un courant d'argon sec. Les conditions de travail imposées sont drastiques (moins de 5 ppm de l'eau dans l'atmosphère de la boîte) pour éviter le contact des électrodes et de l'électrolyte avec des traces d'eau ou des traces d'azote.

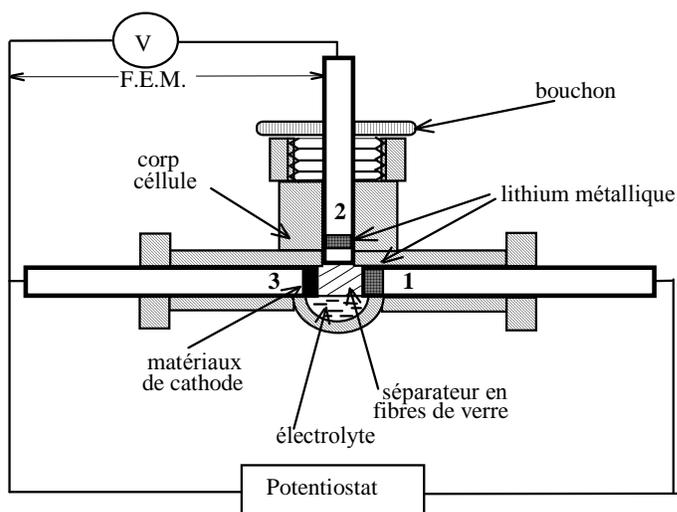


Figure 2.5. Schéma d'une cellule d'intercalation de lithium.

1= anode en nickel ayant au bout du lithium métallique.

2= électrode de référence au lithium.

3= cathode (électrode de travail) contenant le matériau à tester.

L'eau forme des couches de LiOH et l'azote réagit rapidement avec le lithium pour former des surfaces bleues et dures de Li_3N . L'oxygène n'est pas à craindre en petite quantité, puisqu'il n'attaque pas le lithium en absence d'eau. Des précautions spéciales ont été prises du côté de l'électrolyte. Nous avons utilisé des solutions d'un sel de fond (LiClO_4 , LiAsF_6 ou LiCF_3COO) dans un solvant non-aqueux (carbonate de propylène) déshydraté à moins de

20 ppm H₂O. Le sel de fond a été déshydraté aussi, en préalable, par chauffage pendant 24 heures sous vide avancé (10⁻⁴ torr).

Les tests peuvent être exécutés de 3 manières différentes:

1. Charge-décharge simple (appelé mode A), sous un courant constant allant de 1 μA à 500 μA (pour une surface des électrodes de 112 mm²).

Dans ce cas la tension augmente (ou diminue, respectivement pour une charge ou une décharge) continuellement entre une valeur minimale et une valeur maximale fixées par l'opérateur et entre deux limites en teneur en lithium x_{\min} et x_{\max} (la charge est considérée comme une augmentation de x , correspondant en réalité à la desintercalation des ions de lithium).

La valeur de la tension atteinte à un moment donné par le système électrochimique est fortement influencée par l'impédance du matériau de cathode et de la cellule en général, par la diffusion des ions de lithium dans la structure - hôte (qui peut créer des gradients de concentration assez importants) et elle représente en réalité une valeur assez éloignée de l'équilibre thermodynamique (figure 2.6).

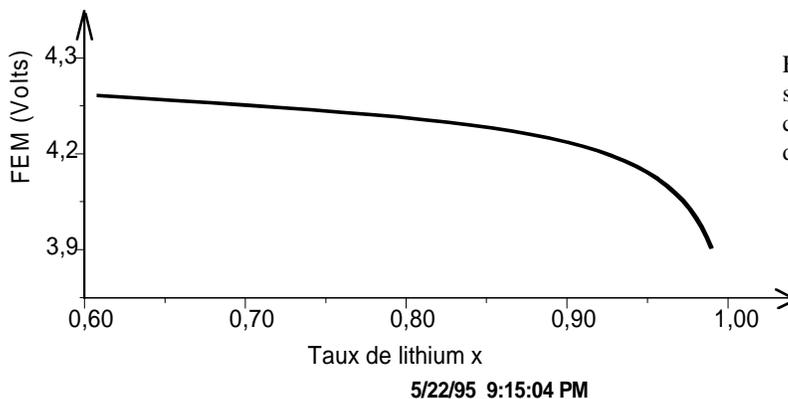


Fig. 2.6. Charge simple (mode A) d'un composé d'intercalation.

2. cyclage en continu (mode B) permettant des charges - décharges en continu pendant un nombre de cycles fixé par l'opérateur, limitées en tension par deux valeurs V_{\min} et V_{\max} et en valeur de x par x_{\min} et x_{\max} (figure 2.7).

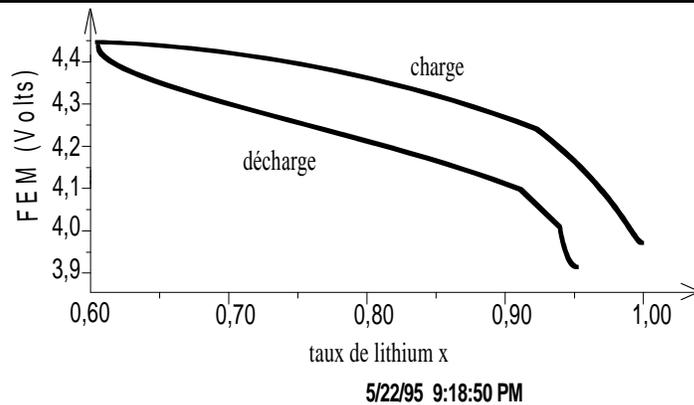


Figure 2.7. Cyclage (mode B) d'un composé d'intercalation.

3. charges-décharges à l'équilibre (mode C). Cette méthode consiste dans la charge sous des densités de courant assez faibles ($50-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) pendant des périodes de temps strictement délimitées et égales («step-charge» ou «pulsations de courant»). Chacune de ces périodes peut être identifiée à une charge (décharge) simple mode A, sous potentiel variable et courant constant. A la fin de chaque période (donc, après une quantité de charge déterminée), le courant est coupé mais la FEM de la cellule est enregistrée en permanence. Pendant la période de coupure du courant, la tension a tendance à diminuer dans le cas d'une charge, respectivement augmenter dans le cas d'une décharge. Un exemple d'un spectre électrochimique est donné pour ce mode dans la figure 2.8.

Les tensions lues ne sont considérées comme des valeurs d'équilibre V_{eq} que si, après la coupure du courant, elles ne varient plus pendant une période de temps que d'une valeur δV fixée par l'opérateur (nous avons utilisé une valeur δV de $0,005 \text{ mV}$ pour une période de 10 min.). Ces valeurs de V_{eq} en fonction de x sont équivalentes à une charge-décharge sous un courant ayant une valeur limite I_{min} . Comme dans les deux autres modes, dans ce cas aussi la mesure est limitée par deux valeurs V_{min} et V_{max} et par deux valeurs de x , x_{min} et x_{max} .

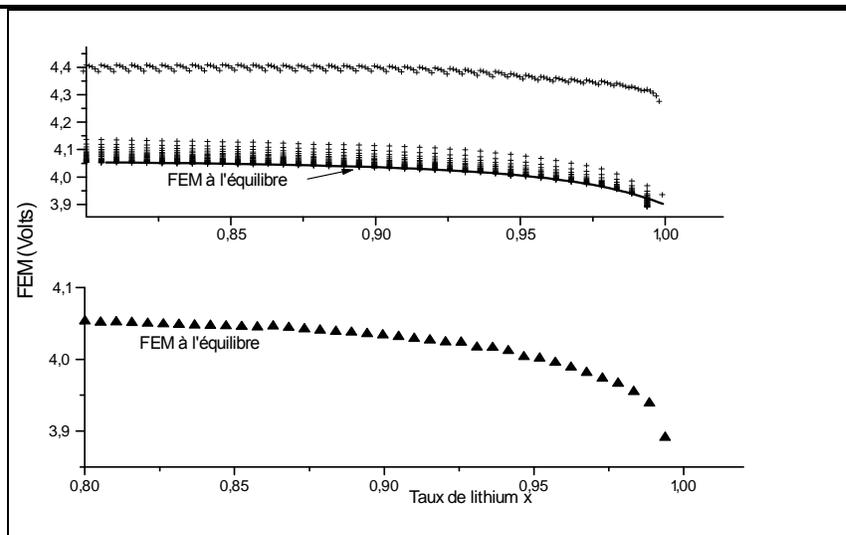


Fig. 2.8. Spectroscopie du potentiel électrochimique (donnés brutes et courbe à l'équilibre).

A partir de chaque fichier obtenu en mode C, contenant les valeurs de la FEM de chaque cellule et les valeurs de x , on peut préparer trois autres fichiers qui représentent graphiquement les variations suivantes:

w la courbe de charge-décharge à l'équilibre.

w la variation du potentiel de la cathode, en circuit ouvert, en fonction du temps (qui fournit des indications sur la cinétique des ions de lithium dans la structure).

w la montée de la tension aux bornes de la cellule pendant que le circuit est fermé (la cellule se trouve sous courant).

Le potentiel de charge-décharge de chaque cellule, obtenu en mode A ou C, peut être représenté en fonction de x mais permet aussi de tracer la dérivée $-dx/dV$ en fonction de x (obtenue graphiquement par la méthode dite « *en trois points* », c'est à dire la moyenne de la tangente à gauche et de la tangente à droite de chaque point).

SPECTROSCOPIE DU POTENTIEL ELECTROCHIMIQUE. Considérations théoriques [5].

On appelle « spectroscopie du potentiel électrochimique » la méthode de mesure de la force électromotrice (FEM) d'une pile par la méthode des pulses décrite plus haut (le mode C de mesure utilisé sur l'interface SOPEGE) et l'analyse de la dérivée $-dx/dV$.

Du point de vue thermodynamique il a été démontré que la représentation de $-dx/dV$ en fonction de x donne des indications importantes sur la composition des phases apparaissant dans un processus électrochimique [5, 36]. La tension V qui est fournie par une pile ayant comme cathode un composé monophasé présente une variation linéaire avec x . Dans le cas d'un composé diphasé, V est constante et $-dx/dV$ est infinie. Une région diphasée sur un domaine de x assez large est facilement observable sous la forme d'un pic. La théorie prédit aussi l'apparition des pics étroits dans la courbe $dx/dV = f(x)$ s'il se produit une transition ordre-désordre. Des mesures de ce type ont mis en évidence des transitions dans Li_xTiS_2 , Li_xVS_2 et Li_xTaS_2 [5]. La quantité $-dx/dV$ est appelée « capacité incrémentale » et elle est égale à :

$$-\frac{\partial x}{\partial V} = \frac{x}{Q} \frac{\partial Q}{\partial V} \quad (\text{II-2})$$

Le potentiel d'équilibre V d'une électrode d'intercalation mesuré par rapport à une référence de lithium peut être exprimé par :

$$V = V^0 + V_{cf} + V_{int} \quad (\text{II-3})$$

où V^0 est un potentiel standard, V_{cf} est un terme de configuration représentant la distribution sur les sites équivalents idéaux et V_{int} représente l'interaction entre les ions insérés. Les termes de configuration et d'interaction sont des fonctions du taux x de l'espèce intercalée :

$$V = V^0 - \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{x}{1-x} - g \left(x - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{II-4})$$

où g est le paramètre qui rend compte de l'interaction électrostatique entre les ions.

La capacité incrémentale prend la forme :

$$-\frac{\partial x}{\partial V} = \frac{F}{RT} \frac{x(1-x)}{1+gx(1-x)} \quad (\text{II-5})$$

Si l'on néglige la contribution due aux interactions ioniques on obtient une fonction simple :

$$-\frac{\partial x}{\partial V} = \frac{F}{RT} x(1-x) \quad (\text{II-6})$$

qui représente la réponse idéale pour un système d'intercalation assimilé à un gaz parfait sur un réseau.

Il a été démontré (Thompson, 1979) que l'intercalation peut progresser selon des phases de compositions intermédiaires ordonnées, chacune ayant un minimum d'énergie potentielle [36]. On peut assimiler cette évolution à

l'image présentée par M. Armand (1977) de deux phases qui évoluent selon un front de séparation: une première phase est plus riche en lithium et l'intercalation des nouveaux atomes de lithium se répercute seulement sur la deuxième phase.

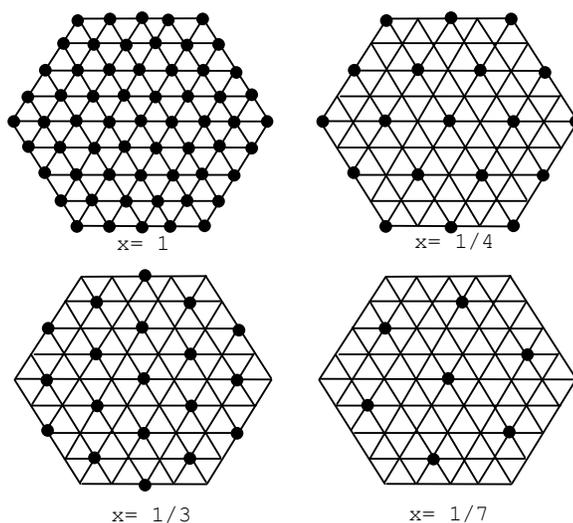


Figure 2.9. Illustration des étapes de remplissage des sites de lithium.

Dans un environnement octaédrique, les ions de lithium peuvent être placés, à certaines compositions, de telle manière à avoir d'autres ions de lithium situés dans un voisinage équidistant. Ceci se passe seulement quand le taux de lithium x prend des valeurs de $x = 1, 1/3, 1/4, 1/7, 1/9, 1/12 \dots$ ou des multiples de ces valeurs (voir fig. 2.9).

L'ordre d'alternance des couches des atomes, donc l'environnement des ions intercalés, peut influencer les valeurs critiques prises par les ions intercalés pour s'ordonner dans le sous-réseau d'un composé donné.

Ainsi, le classique TiS_2 , qui a une alternance A B C A B de ses ions, manifeste des minimums d'énergie potentielle à $x = 1/9, 1/4$ et $6/7$. Dans une structure type NaFeO_2 on peut s'attendre à des minimums d'énergie potentielle à $x = 1/3, 1/2$ et $2/3$.

Ces points de minimum se traduisent sur une petite plage de x par un plateau dans la variation de la FEM de la cellule contenant comme cathode le composé considéré et par un pic dans la variation de la « capacité incrémentale » $-dx/dV$ en fonction de x . Cette technique est devenue la

méthode usuelle de détermination de l'évolution des phases impliquées dans un processus d'intercalation - desintercalation. Elle est néanmoins limitée au cas des produits très purs servant de cathodes, dans le cas contraire les pics sur la courbe $-dx/dV$ étant difficiles à discerner [5].

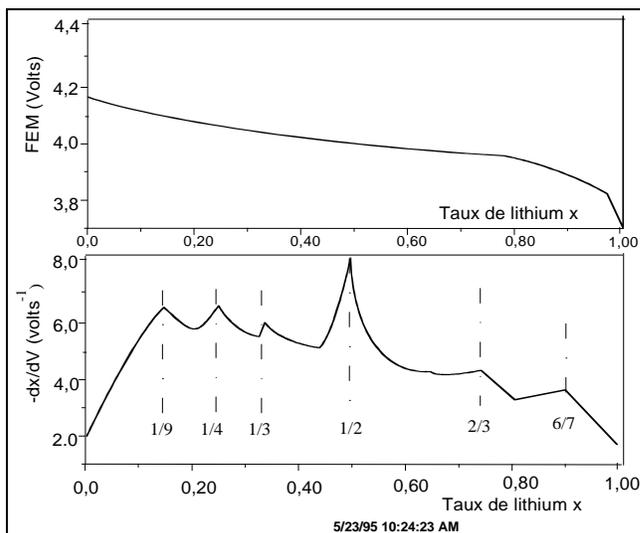


Figure 2.10 Points d'inflexion possibles dans la variation de la FEM en fonction de x.

Sur la figure 2.10 nous avons tracé une simulation d'un spectre du potentiel électrochimique d'un composé hexagonal qui présenterait une partie de ces transitions.

Il est possible que l'ordre partiel des cations qui se substitue progressivement à un autre peut aussi déterminer des compositions d'énergie potentielle minimale. Ceci est valable dans les solutions solides dans lesquelles on observe l'existence de phases adjacentes ordonnées et désordonnées.

Plusieurs observations expérimentales ont confirmé aussi que les structures désordonnées ou même amorphes présentent de meilleures qualités de cathode que les structures bien ordonnées, polycristallines ou monocristallines. Sur la figure 2.11. nous avons représenté des résultats réalisés dans notre laboratoire sur l'intercalation du lithium en TiS_2 amorphe, microcristallin et monocristalin [33].

Figure 2.11. Intercalation sur TiS_2 , amorphe et cristallin et les courbes $-dx/dV$ correspondantes.

Estimation du coefficient de diffusion:

L'enregistrement des charges - décharges dans le mode impulsionnel (le mode C décrit ci-dessus) permet d'estimer les valeurs du coefficient de diffusion dans le matériau à étudier. Pour chaque échelon de tension appliquée à la cellule, la concentration du lithium change brusquement à l'interface électrode-électrolyte de la valeur c_0 à une valeur c_v .

Le rééquilibrage de la composition dans la cathode implique une diffusion chimique des ions de lithium à travers l'interface, donc un courant résiduel aux bornes de l'électrode. La résistance interne de la cathode étant supposée constante, ce courant correspond à une différence de potentiel électrique, mesurée en permanence par le système de mesure.

A partir des lois de Fick on a pu démontrer [5, 35] que, si on connaît la relation entre la FEM et la composition x , on peut déduire le facteur $W=1/(1-x) + g(x)$, appelé « facteur thermodynamique ». Ce terme W est proportionnel à la dérivée partielle de la tension en fonction de la composition:

$$\partial V / \partial x = -(RT/xF)W \quad (\text{II-7})$$

Pour un intervalle de temps faible, la tension transitoire ΔV (la différence de FEM entre le moment de la coupure du courant et du temps t de mesure) peut être exprimée par la relation suivante:

$$\Delta V = (i\tau V_m / FA)(\pi Dt)^{-1/2}(\partial V / \partial x). \quad (II-8)$$

où A est la surface au travers de laquelle les espèces ioniques diffusent, τ est le temps pendant lequel le courant i traverse la surface A , D est le coefficient de diffusion exprimé en cm^2/s et V_m est le volume molaire de l'échantillon.

Cette relation montre que ΔV est une fonction linéaire de $t^{-1/2}$ et la pente de la droite $\Delta V = f(1/\sqrt{t})$ peut être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion chimique D .

2.5. DIFFRACTION DE RAYONS X ET AFFINEMENT PAR LA METHODE DE RIETVELD.

La diffraction des rayons X est une méthode bien connue et très utilisée dans l'étude des composés cristallins. L'analyse des monocristaux permet de résoudre complètement les structures cristallines mais elle est limitée par la difficulté d'obtenir des monocristaux de certains composés. Les méthodes de diffraction des poudres (polycristallines) de type Debye-Scherrer, Guinier, Zeeman-Bolin ou Preston permettent l'obtention des spectres qui permettent également de résoudre les problèmes suivants:

1. détermination de la cellule élémentaire d'une substance inconnue.
2. analyse structurale des structures relativement simples.
3. analyse des phases: analyse qualitative, identification des phases et analyse quantitative, étude des transitions de phase.
4. détermination des dimensions moyennes des cristaux et des tensions internes dans un échantillon, par des mesures du profils des pics.
5. étude des orientations préférentielles dans des échantillons polycristallins.

Si la solution de la première question reste toujours difficile par le principe même de la diffraction des poudres, il est néanmoins possible de trouver la maille d'un composé inconnu à partir d'un diagramme de poudre en utilisant les techniques de calcul modernes par la méthode dite « de dichotomie successive », qui consiste dans l'essai successif de milliers de possibilités.

Avec l'apparition des diffractomètres modernes qui permettent l'enregistrement du spectre sous la forme d'un fichier de données contenant les angles 2θ et les intensités diffractées sur une plage donnée, il a été possible à partir de 1967 de réaliser des programmes informatisés capables d'exploiter ces données et qui sont capables de résoudre des problèmes complexes liés à la structure cristalline de la matière, à la diffraction des poudres et à l'interaction de ces poudres avec les rayons X. Une des premières méthodes qui a été appliquée est celle imaginée par H.M. Rietveld [28, 29] consistant dans la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre théorique et l'application de la méthode des moindres carrés; cette démarche a été complétée par des informaticiens qui ont réalisé des programmes permettant, dans le cas le plus simple, de trouver les paramètres de maille d'un composé et éventuellement les distances interatomiques dans la maille ou, dans les cas les plus évolués, de calculer la maille magnétique, l'asymétrie de la maille et l'orientation préférentielle ou d'appliquer des corrections pour l'absorption des rayons X ou pour les matériaux mal cristallisés. Nous avons utilisé un programme informatique appelé Fullprofile (version nov. 1994), réalisé par Juan Rodriguez-Carjaval, du Laboratoire Léon Brillouin-CEA Saclay, à la base du code écrit en 1981 par Young&Wiles [30, 34, 35].

La principe de calcul de ce logiciel est le suivant:

Supposons qu'on dispose d'un fichier contenant les intensités de diffraction (notées par y) enregistrées sur une plage de 2θ de i pas, entre $2\theta_{\min}$ et $2\theta_{\max}$. Le programme utilise un algorithme pour minimiser la quantité:

$$\sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{II-9})$$

où $w_i = 1/y_i$

y_i = l'intensité observée sur le pas i .

y_{ci} = l'intensité calculée sur le pas i .

L'intensité calculée sur chaque pas est déterminée par la sommation des contributions provenant des réflexions Bragg d'une famille des plans plus le fond continu, y_{bi} :

$$y_{ci} = E \sum_K L_K |F|_K^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) A_K T_K P_K + y_{bi} \quad (II-10)$$

où E est le facteur d'échelle (de proportionnalité entre l'intensité calculé et expérimentale).

L_K contient les facteurs de Lorentz, de multiplicité et de polarisation.

F_K est le facteur de structure.

A_K est une fonction d'asymétrie.

T_K est un facteur de transmission.

P_K décrit l'orientation préférentielle de l'échantillon.

Φ est la fonction de profil de raie, qui peut englober aussi, le plus possible, l'effet de l'instrument et des espèces atomiques qui composent l'échantillon.

y_{bi} est l'intensité du fond continu.

Nous allons expliquer brièvement les significations et les formules de certaines fonctions qui interviennent dans le calcul, et les choix possibles:

1. *L'intensité du fond continu* y_{bi} pour le pas no. i peut être obtenue par:

- interpolation linéaire entre une série de points donnés par l'utilisateur.
- une fonction spécifique qui a la forme suivante:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left(\frac{2\theta_i}{PosFC} - 1 \right)^m \quad (II-11)$$

où PosFC est l'origine du polynôme, établie par l'utilisateur et B_m est un coefficient optionnel qui peut avoir ou non une distribution aléatoire.

2. *La fonction Φ de modélisation du profil de raie* peut être choisie parmi 7 options:

- Gaussienne:
$$G = \frac{\sqrt{C}}{H_K \sqrt{\pi}} e^{-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2} \quad (II-12)$$

12)

- Lorenzienne:
$$L_0 = \frac{\sqrt{C_0}}{\pi H_K} \frac{1}{\left[1 + C_0 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2} \right]} \quad (II-13)$$

13)

• Lorenzienne mode 1:
$$L_1 = \frac{2\sqrt{C_1}}{\pi H_K} \frac{1}{[1 + C_1 \frac{(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2}]^2} \quad (\text{II-14})$$

14)

• Lorenzienne mode 2:
$$L_2 = \frac{\sqrt{C_2}}{2H_K} \frac{1}{[1 + C_2 \frac{(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2}]^{1.5}} \quad (\text{II-15})$$

15)

• Pseudo-Voigt, fonction complexe pouvant être réduite à :

$$L + (1 - \eta)G$$

$$\eta = NA + NB(2\Theta) \quad (\text{II-16})$$

• Pearson VII:

$$\frac{C_3}{H_K} \frac{1}{[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\Theta_i - 2\Theta_K)^2}{H_K^2}]^m} \quad (\text{II-17})$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\Theta} + \frac{ND}{(2\Theta)^2}$$

• Thompson - Cox - Hastings:

$$f_c = \eta L + (1 - \eta)G$$

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (\text{II-18})$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

où

$$\Gamma = H_K = \sqrt{U \tan^2 \Theta + V \tan \Theta + W}$$

et

$$\Gamma_L = X \tan \Theta + \frac{Y}{\cos \Theta} \quad (\text{II-19})$$

Les constantes qui interviennent ont les valeurs suivantes:

$C = 4$, $C_0 = 4 \ln 2$, $C_1 = 4(2^{1/2} - 1)$, $C_2 = 4(2^{2/3} - 1)$, $C_3 = 2^{1/m} - 1$ et H_K est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction no. i.

La dernière fonction est normalement considérée comme la plus appropriée. Nous avons trouvé que pour l'affinement des spectres RX, c'est la fonction 5 (pseudo- Voigt) qui s'applique le mieux, et pour les spectres de diffraction des neutrons la fonction 7 (TCH) donne les meilleurs résultats.

3. La correction d'asymétrie A_K utilise une fonction semi- empirique:

$$A = 1 - P \operatorname{sign}(2\theta_i - 2\theta_k) \cdot (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / \tan \theta_k \quad (\text{II-20})$$

où P est le paramètre à affiner.

4. L'orientation préférentielle de l'échantillon peut utiliser une des ces deux fonctions:

- la fonction Rietveld usuelle: $P_k = (G_2 + (1-G_2)\exp(G_1\alpha_2))$ (II-21)

G_1 et G_2 étant tous les deux des paramètres à affiner et α est l'angle entre le vecteur de diffraction et la normale à la surface d'une cristallite.

- la fonction de March: $P_k = (G_{12} \cos^2\alpha + (\sin^2\alpha)/G_1)^{-1.5}$ (II-22)

G_1 étant le paramètre à affiner.

Cette dernière fonction est recommandable pour la plupart des applications.

5. La correction d'absorption (le facteur de transmission T_k) est applicable surtout pour la diffraction des neutrons et prend la forme:

$$T_k = \exp[(C_1 - C_2 \sin^2\theta)\mu R + (C_3 + C_4 \sin^2\theta)\mu^2 R^2]$$
 (II-23)

où μ est le coefficient d'absorption linéaire, R le rayon de l'échantillon cylindrique, C_1 , C_2 , C_3 et C_4 sont des constantes expérimentales.

5. Facteurs de qualité du fit.

Pour apprécier la qualité du fit nous disposons de plusieurs facteurs conventionnels:

- le profil $R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i|}$ (II-24)

- le profil pondéré: $R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w |y_i|^2} \right]^{1/2}$ (II-

25)

- le facteur R_{Bragg} : $R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|}{\sum_i |I_i|}$ (II-26)

- le facteur $R_{expected}$: $R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i |w_i y_i^2|} \right]^{1/2}$ (II-

27)

où $N-P+C$ est le nombre de degrés de liberté du système (N est le nombre de points dans le spectre, P le nombre de paramètres à affiner et C le nombre de contraintes incluses dans les fonctions utilisées.

- le facteur χ défini par: $\chi^2 = [R_{wp} / R_{exp}]^2$ (II-28)

Pendant l'affinement, le programme exécute des cycles des calculs, à chaque cycle il affiche les valeurs de R_{Bragg} et de χ^2 , mais aussi les valeurs

autre facteur, assez conventionnel, appelé R_F , défini par la formule:

$$R_F = 100 \frac{\sum_i ||F_i| - |F_{ci}||}{\sum_i |F_i|}, \quad (II-29)$$

F étant des amplitudes de structure.

De point de vue pratique, l'affinement est contrôlé par un fichier informatique qui contient toutes les informations dont le programme a besoin. Ce fichier s'appelle PCR (Parameter Control File) et c'est le premier à être lu, suivi par le fichier DAT qui contient la liste des intensités de diffraction du spectre RX expérimental. Les résultats fournis par le programme peuvent être sous la forme de plusieurs fichiers, les plus importants étant SUM et PRF (le premier contenant tous les paramètres à affiner plus les facteurs de qualité du fit et le deuxième contenant les intensités calculées et expérimentales ainsi que leurs différences, ce dernier pouvant être imprimé sous forme de deux spectres RX, expérimental et calculé). Dans le tableau ci-dessous nous avons décrit un fichier de commande PCR, avec les explications nécessaires pour pouvoir examiner les affinements donnés en annexe A (les paramètres importants sont notés en gras, et ceux qui usuellement doivent être affinés, en lettres gras-italiques).

LiCo0.9Fe0.1O2 DATA FROM BELLEVUE

```

0 5 1 1 0 0 0 1 1 0 1 0 0 0
0 0 1 1 1 0 0 0 1 4 0 1 1 0 0 0 0
1.540560 1.544390 0.5140 70.0000 5.0000 0.7998 0.0000
la radiation utilisée.
10 0.30 0.80 0.80 0.80 0.80 10.000 0.005 72.000 0.000 0.000
Plage du spectre.
53.62 -14.1053 7.792 3.0317 -168.92 -155.00
polynôme= fond continu.
1.000 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000
10
0.0236 1.00 0.0000 0.00 0.0000 0.00
LiCo0.9Fe0.1O2 T=300K
7 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 0.0 0 5 0
motif assym
R -3 M
Nom lon coord x coord y coord z facteur temp.
occupation
Li Li+1 0.00000 0.00000 0.00000 1.20000 0.99753 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 -71.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Co Co+3 0.00000 0.00000 0.50000 0.25677 0.89763 0 0
0.00 0.00 0.00 1.00 1.00
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000

```

Méthodes expérimentales.

	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00														
0.00																			
Fe FE+3	0.00000	0.00000	0.50000	0.25677	0.09990	0	0												
	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00														
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000												
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00														
0.00																			
O O-2	0.00000	0.00000	0.23918	1.50000	2.0000	0	0												
	0.00	0.00	21.00	0.00	0.00														
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000												
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00														
.856E-05	0.5369	3.0846	0.0000	0.0000	0.0000	0	Scale	ETA	Bov	Strain									Facteur
d'échelle, η, déformation																			
11.00	51.00	1.00	1.00	0.00	0.00														
0.04021	-0.03086	0.022320	0.00053	0.00000	-0.00019						0.00000	0	U	V	W	X	Y	Size12	
Largeur à demi-hauteur																			
1.00	1.00	61.00	1.00	0.00	1.00	0.00													
2.815595	2.815595	14.065790		90.000000	90.000000	120.000000													Cell params
Paramètres de maille																			
31.00		31.00	41.00	0.00		0.00				31.00									
0.01870	0.00000	0.09950	0.04932	0.00000	0.00000					O1	O2	A-symtry	Params						
1.00	0.00	1.00	1.00	0.00		0.00													

Table 2.3 Fichier informatisé de contrôle de l'affinement Rietveld des spectres de diffraction RX et neutrons.

Avant de commencer l'affinement, les informations sur le composé à affiner doivent être complétées par le calcul approximatif des paramètres de maille.

En utilisant la formule de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II-30})$$

à partir du spectre de diffraction il est facile de calculer les distances inter-réticulaires $d(hkl)$ entre les plans cristallins d'une famille de plans définis par le jeu d'indices Miller (hkl) . Le calcul des paramètres de maille peut se faire en fonctions de ces distances inter-réticulaires et des valeurs des indices de Miller, par les formules caractéristiques de chaque système cristallin. Dans notre cas, celui du système hexagonal, cette équation prend la forme:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (\text{II-31})$$

Ce calcul est ensuite repris par le programme d'affinement Rietveld, profitant de sa résolution et de précision de calcul. Les fichiers de sortie du logiciel Fullprofile nous permettent de calculer d'autres paramètres structuraux importants, comme les distances interatomiques dans la maille, les distorsion de la maille et les tensions existant dans la structure, la coordination effective de chaque atome (incluant une ou plusieurs sphères de coordination). Pour le calcul, le logiciel utilise sa propre base de données, contenant des rayons atomiques et ioniques pour tous les atomes dans la plupart de leurs états

d'oxydations. La manque d'informations concernant effectivement certains ions en états d'oxydations moins usuelles (par exemple les rayons ioniques de Co^{4+} , Ni^{4+} etc) peut conduire parfois à l'impossibilité d'affiner certains paramètres.

Dans le cas de structures spécifiques, comprenant par exemple des octaèdres, nous pouvons calculer des paramètres comme la valeur moyenne de l'arrêt de l'octaèdre et la distorsion relative, définie comme le rapport entre l'élongation selon l'axe z de l'octaèdre et le rétrécissement selon une des axes x ou y:

$$\delta = 100(\Delta z / \Delta x) \quad (\text{II-32})$$

De point de vue expérimental, l'analyse par diffraction RX a été effectuée sur un diffractomètre horizontal à poudre Phillips PW 1830 avec une géométrie de Bragg-Bretano.

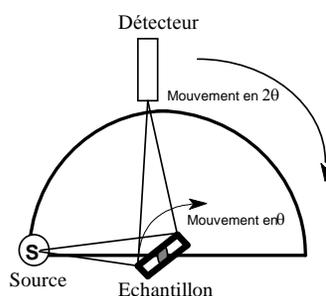


Fig. 2.12. Goniomètre horizontal

Il utilise comme source de rayons X une lampe à anticathode de Cu et dispose d'un monochromateur primaire, d'un monochromateur secondaire et d'un filtre arrière en graphite. Le détecteur est un compteur Geiger-Müller, qui tourne sur une platine d'un angle 2θ (degrés), auquel correspond un mouvement de la platine portant l'échantillon de θ (degrés).

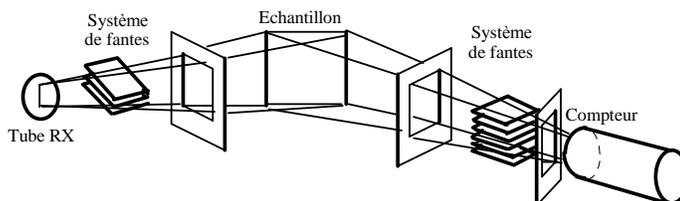


Fig. 2.13. Disposition des fentes sur le goniomètre.

Le rayonnement X est passé par un système de fentes (collimateurs) à la sortie du tube et avant d'entrer dans le détecteur (voir fig. 2.12 et 2.13).

L'avantage d'un tel diffractomètre consiste dans les mesures plus précises et surtout dans la réduction du fond continu par rapport à d'autres méthodes ou à d'autres types de diffractomètres. L'inconvénient majeur consiste dans la nécessité d'exposer beaucoup plus longtemps pour avoir un spectre de bonne qualité et dans le fait que la poudre utilisée doit avoir des cristallites de taille très petite et homogène, orientées de façon aléatoire.

2.5. DIFFRACTION DES NEUTRONS.

Le spectrométrie de diffraction des neutrons est une des méthodes d'analyse qui donne également de nombreuses informations structurales sur l'organisation de la matière dans un composé.

Bien qu'elle puisse combler les lacunes de la diffraction RX (dans le domaine des éléments légers, par exemple) elle reste assez difficile à mettre en pratique à cause du coût élevé de l'équipement nécessaire et du temps plus long nécessaire pour acquisition d'un spectre. Après la constatation faite par Shull et Wollan en 1951 sur l'apparition des raies de diffraction supplémentaires dans le cas d'un spectre effectué à basse température, preuve de l'existence d'une périodicité magnétique plus grande que la périodicité atomique, la diffraction des neutrons est devenue un moyen d'étude qui permet de déterminer des nouvelles structures, de déterminer les conditions de stabilité de certaines substances et en plus de comprendre les propriétés magnétiques [11]. Un spectromètre à neutrons est l'analogue, aux dimensions près, d'un spectromètre à rayons X. Un faisceau parallèle de neutrons sort d'un collimateur et tombe sur un monocristal servant de monochromateur (figure 2.14).

Pour un réglage déterminé du cristal, seuls sont réfléchis les neutrons de longueur d'onde λ telle que la condition de Bragg soit satisfaite:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-33})$$

d étant l'équidistance des plans réticulaires du cristal et 2θ l'angle de déviation du faisceau. Le faisceau réfléchi passe à travers un canal percé dans une

protection entourant le cristal monochromateur. Ce faisceau monochromatique est diffracté par l'échantillon à étudier. Au moyen d'un compteur on enregistre l'intensité diffractée par cet échantillon. La figure 2.14 représente le schéma d'une installation de diffraction de neutrons.

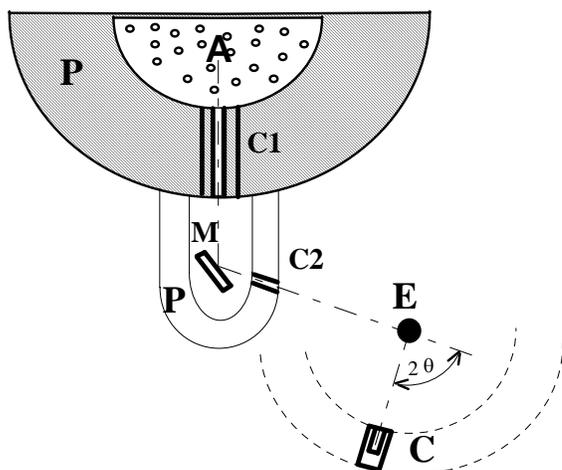


Figure 2.14. Schéma d'un spectromètre à neutrons.

A : partie active du réacteur.
 P: protection du réacteur et du monochromateur.
 M : cristal monochromateur.
 C : compteur; C₁ et C₂: collimateurs.

Les neutrons sont diffusés par les noyaux atomiques. Porteurs d'un moment magnétique, ils sont également diffusés par les moments magnétiques atomiques. Lorsque le faisceau de neutrons n'est pas polarisé, il n'y a pas d'interférence entre la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique, et l'intensité de chaque raie est la somme d'une contribution nucléaire et d'une contribution magnétique.

Nous avons effectué les expériences de diffraction des neutrons sur un diffractomètre du Laboratoire Léon Brillouin de Saclay, en travaillant avec une radiation de longueur d'onde de 1.2259 Å, à une température de 300 K. Cette valeur de température ne permet pas de discerner les deux contributions, nucléaire et magnétique, donc nous avons traité seulement les informations structurales, par affinement Rietveld. Nous avons précisé dans le sous-chapitre précédent que le logiciel FullProfile utilisé pour réaliser l'affinement Rietveld est capable, sur un spectre réalisé à 4.2 K, d'affiner les deux contributions et de trouver et caractériser la maille magnétique d'un composé. Lorsque la structure magnétique est ordonnée, il existe dans le cas général une maille magnétique définie par trois translations principales $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3$, telles que la structure magnétique soit invariante par rapport à toute translation de

la forme: $n_1\vec{l}_1 + n_2\vec{l}_2 + n_3\vec{l}_3$. La maille magnétique peut être identique à la maille nucléaire; c'est le cas des ferromagnétiques et généralement des ferrimagnétiques. Dans un paramagnétique il y a incohérence entre les directions des différents moments magnétiques, donc l'intensité diffusée par tout le cristal est la somme des intensités diffusées par les différents atomes. Dans le cas de LiCoO_2 et des phases substituées traitées dans cette thèse, qui s'avèrent être faiblement paramagnétiques, une telle démarche d'analyse par diffraction des neutrons n'a pas été nécessaire, seulement l'affinement de la maille cristallographique a été réalisé.

2.7. MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.

Les mesures ont été effectuées sur une balance Faraday dont le schéma est représenté dans la figure 2.15. Elle est constituée principalement par un électro-aimant et son alimentation et une électrobalance avec ses modules d'asservissement et de tarage.

Les pièces polaires fixées sur les bobines délimitent une zone utile ayant la forme d'un cylindre de diamètre 65 mm et hauteur de 25 mm dans laquelle on peut considérer le produit BdB/dx constant. Les bobines sont alimentées d'un courant stabilisé pouvant aller jusqu'à 6 A sous 100 V. Le refroidissement est assuré par une circulation continue d'eau.

La microbalance est composée d'un fléau en silice articulé sur un ruban de torsion. Un volet métallique, fixé solidairement sur le fléau, se déplace entre deux solénoïdes qui servent à détecter la position du fléau. Quatre autres solénoïdes et deux aimants permettent d'équilibrer la balance (force de rappel). Dans les deux solénoïdes de détection apparaît un courant si la balance (donc le volet) se déplace par rapport à la position d'équilibre.

Ce courant circule dans un circuit de type pont de Wheatston qui sera déséquilibré. La tension aux bornes du pont de Wheatston provoque un courant de compensation nécessaire pour rééquilibrer le fléau, tension qui est amplifiée et enregistrée. La force de rappel proportionnelle au courant est

aussi proportionnelle à la susceptibilité de l'échantillon. La sensibilité de la balance est de $\pm 10^{-6}$ g. L'étalonnage peut être fait par la mesure de la susceptibilité du platine métal ou des complexes de type sel de Mohr dont les susceptibilités paramagnétiques sont connues.

Les grandeurs physiques mesurées immédiatement sur une balance de Faraday sont:

- la susceptibilité massique $\chi_m = M/\rho H$, exprimée en uem cgs/g.
(II-34)

- la susceptibilité molaire $\chi_M = M_m \chi_m$ en cgs/mol (II-35)

où M est l'aimantation produite en présence du champ H, ρ est la masse volumique de l'échantillon analysé et M_m la masse molaire.

La force totale qui s'exerce sur l'échantillon peut être exprimée comme:

$$F_z = \chi_m \cdot H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (II-36)$$

On en déduit la susceptibilité massique:

$$\chi_m = \frac{\Delta m_{\text{corrigé}} \cdot g}{m \cdot H \frac{\partial H}{\partial z}} = \frac{\Delta m_{\text{corrigé}} \cdot g}{m \cdot K} \quad (II-37)$$

et la susceptibilité molaire χ_M .

La constante K a été déduite par la mesure de l'aimantation d'un échantillon de Pt.

La susceptibilité paramagnétique doit être corrigée avec les valeurs de la susceptibilité diamagnétique des autres constituants qui sont inclus dans la formule chimique:

$$\chi'_M = \chi_M - \chi_{\text{dia}} \quad (II-38)$$

Dans notre cas, les corrections doivent être faites pour les ions de Li^+ et les ions de O^{2-} .

$$\chi_{\text{dia}}(\text{Li}^+) = -1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}; \quad \chi_{\text{dia}}(\text{O}^{2-}) = -7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}.$$

Du point de vue théorique, pour un composé paramagnétique, l'expression de la susceptibilité molaire en fonction de la température prend la forme:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (II-39)$$

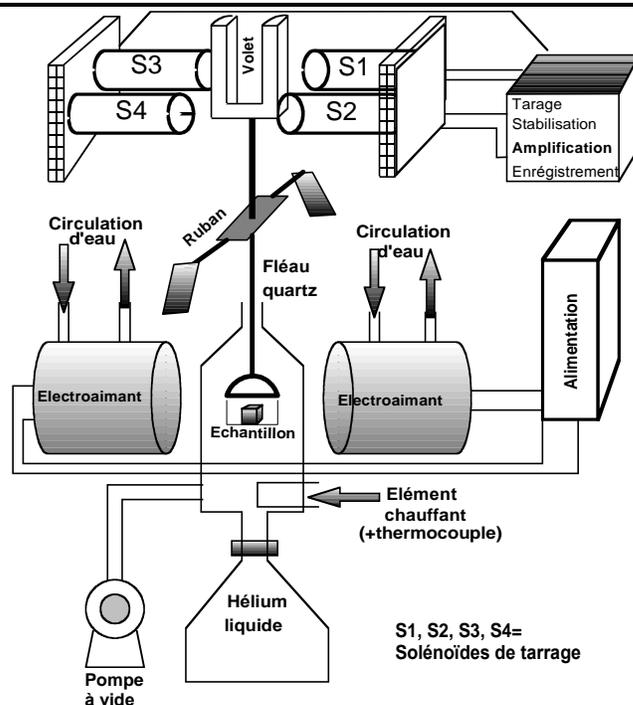


Figure 2.15. Schéma de la balance Faraday utilisée pour des mesures de susceptibilité magnétique.

appelée loi de Curie (où N est le nombre d'Avogadro, g est le facteur de Landé égal à 2.0023 pour l'électron libre, β est le magnéton de Bohr pour l'électron, k est la constante de Boltzman, T la température absolue et S est le spin total de la molécule prise en considération).

Beaucoup de composés n'obéissent pas à la loi de Curie mais à la loi dite de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

(II-40)

qui est l'expression des interactions qui existent entre les centres paramagnétiques, très fréquentes dans les composés à l'état solide.

Il est d'usage d'utiliser une quantité μ_{eff} , appelée moment magnétique effectif, défini par la relation:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\frac{3k\chi T}{N\beta^2} \right)^{1/2}$$

(II-41)

Tous calculs faits, il vient à: $\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi T}$ (en magnétions de Bohr).

(II-42)

μ_{eff} est lié au spin total de la molécule par la relation: $\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S(S+1)}$.

(II-43)

2.7. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER [3, 17].

L'état chimique d'un élément et son environnement structural peuvent être étudiés par des méthodes spectroscopiques dont spectroscopie Mössbauer (ou la Résonance Gamma Nucléaire), capable de donner des indications sur les niveaux nucléaires, sur leurs énergies et leurs dégénérescences.

Elle est basée sur une méthode de résonance: la spectroscopie du rayonnement correspondant exactement à une transition vers l'état fondamental du noyau d'un isotope de l'élément à étudier (isotope convenablement choisi).

La Spectroscopie Mössbauer est possible seulement pour les solides. Le principe est schématisé sur la figure 2.16.

L'idée de base qui conduit à la compréhension de l'effet Mössbauer est que, dans un solide, le noyau émetteur (ou absorbant) n'est pas libre mais lié au réseau.

Par suite, la quantité de l'énergie de mouvement de l'énergie de recul, intervenant lors de l'émission (ou l'absorption) d'un photon, est transmise au cristal tout entier.

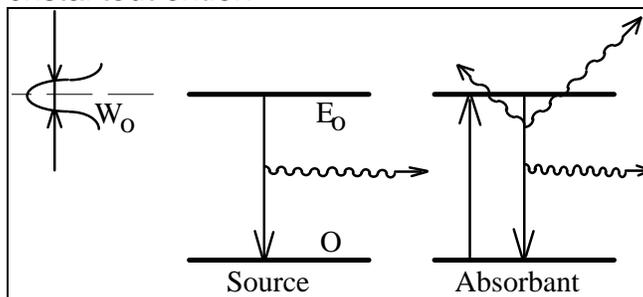


Figure 2.16
Spectroscopie
de résonance gamma
nucléaire (Mössbauer).

Il y a alors une répartition de l'énergie qui s'effectue de telle sorte que les lois propres du mouvement des atomes dans les solides soient respectées. Il peut y avoir trois types de circonstances:

w Si l'énergie de recul est plus grande que l'énergie de liaison de l'atome dans le solide, la transition nucléaire s'accompagne d'un déplacement de l'atome qui pourra alors quitter son site cristallographique.

w Si l'énergie de recul est plus faible que l'énergie de liaison, mais supérieure à l'énergie dissipée par les atomes dans leurs vibrations autour de la position moyenne (10^{-3} à 10^{-1} eV), le seul effet enregistré sera l'augmentation de la température de l'échantillon.

w Si maintenant l'énergie de recul est plus faible que celle nécessaire à faire gagner un phonon à l'ensemble du cristal, une fraction f des atomes effectue la transition nucléaire sans modifier leur état vibratoire, l'autre partie se partageant l'énergie de recul pour gagner un phonon.

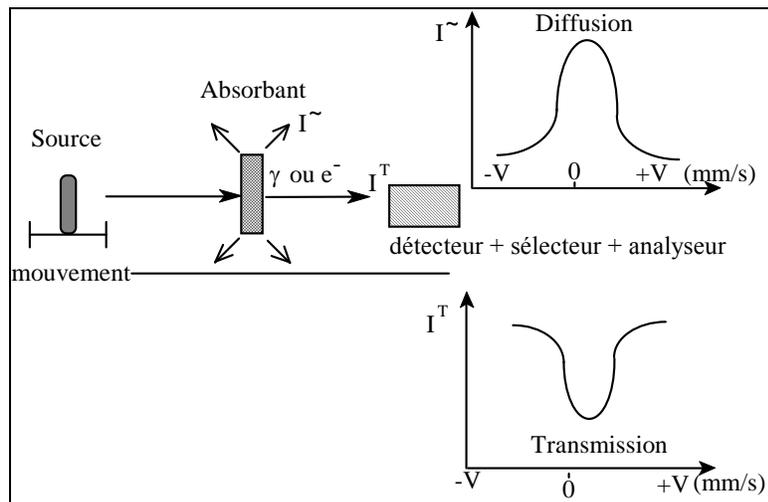


Figure 2.17. Schéma du dispositif des expériences Mössbauer.

L'énergie moyenne E_0 utilisable pour la spectroscopie Mössbauer est essentiellement située entre 5 et 150 KeV. La largeur de raie W est généralement dans le domaine de 10^{-5} à 10^{-9} eV, soit une fraction de 10^{-10} à 10^{-13} de E_0 . Il en découle qu'aucun détecteur n'est assez sélectif pour assurer à lui seul la spectrométrie cherchée. On soumet alors la source radioactive émettrice ou l'absorbant à un mouvement oscillant créant des variations de E par effet Doppler (voir fig.2.17).

Dans notre cas la gamme de vitesse se situe entre 0 et 1 cm/s.

Les isotopes ^{57}Fe et ^{119}Sn se prêtent particulièrement bien à ce type de spectroscopie. La source correspondante pour le ^{57}Fe est ^{57}Co . Nous avons

effectué la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe sur des échantillons contenant du fer enrichi de cet isotope.

Le spectromètre est constitué essentiellement d'un banc sur lequel sont montés le générateur de mouvement, le détecteur, la cellule contenant l'échantillon et des différents collimateurs. Le générateur de mouvement est un montage de type « haut-parleur », dont toutes les caractéristiques confèrent une grande reproductibilité au mouvement, à accélération constante, qui sur une course de 1 à quelques millimètres peut décrire en une fraction de seconde toutes les vitesses positives (la source et l'absorbant se rapprochant) et négatives (sens inverse) de la gamme nécessaire [17].

La source radioactive utilisée pour nos expériences est une source de ^{57}Co diffusé dans une matrice de rhodium.

La détection des rayonnements doit isoler les gammas de la transition des autres rayonnements présents, qui résultent de la désintégration de la source, mais aussi des rayonnements parasites. Le détecteur peut être une sonde à scintillation ou un compteur proportionnel.

Le passage du spectre brut au spectre net est généralement effectué par traitement informatique, qui tient compte à la fois du type de mouvement utilisé (triangulaire ou "dents de scie"), de la forme des pics et des formules de calcul qui fournissent les paramètres les plus probables du spectre:

w Probabilité d'observer l'effet Mössbauer [3].

L'effet Mössbauer est, comme nous l'avons dit, constitué par le phénomène d'émission puis d'absorption des rayons γ par les noyaux, sans recul ni effet d'agitation thermique. La proportion relative de ce processus est f , appelé facteur de Debye-Waller ou facteur Mössbauer, qui peut s'écrire, dans l'hypothèse des vibrations atomiques harmoniques:

$$f = \exp(-k\langle x^2 \rangle) \quad (\text{II-44})$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde et $\langle x^2 \rangle$ est la valeur moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre dans la direction de propagation du rayonnement γ .

Dans le cas simple d'un solide où une seule fréquence Ω_E concerne le mouvement des atomes, le facteur f écrit :

$$f = 1 - \frac{E_R}{h\Omega_E(2n+1)} \quad (\text{II-45})$$

où n quantifie l'énergie et E_R est l'énergie de recul.

Pour les basses températures f prend la forme:

$$f_{bl} \rightarrow \exp\left\{-\frac{3E_R}{2k_B\Theta_D}\left[1+\frac{2\pi^2}{3}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\right]\right\} \quad (\text{II-46})$$

Θ_D étant la température de Debye, définie par la relation $\hbar\Omega_0 = k_B\Theta_D$.

Pour le ^{57}Fe , au zéro absolu, $f=0.91$ pour la transition 14.4 KeV.

Aux températures élevées, f devient:

$$f \approx \exp\left[-\frac{6E_R}{k_B\Theta_D}\frac{T}{\Theta_D}\right] \quad (\text{II-47})$$

47)

Typiquement, nous avons pour ^{57}Fe , à 300 K, $0.3 < f < 0.9$.

w Interactions hyperfines.

L'énergie totale d'interaction électrostatique d'une charge nucléaire avec les charges électrostatiques environnantes s'écrit sous la forme:

$$E = \int_N \rho_N(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad (\text{II-48})$$

où $\rho_N(\vec{r})$ est la densité de charge nucléaire au point $\vec{r}(x_1, x_2, x_3)$ et $V(\vec{r})$ est le potentiel extérieur créé en ce point par l'environnement du noyau. Si les atomes de la source et de l'absorbant ont des configurations électroniques différentes, ce qui est très fréquent, il existe un écart, appelé *déplacement isomérique*, $\delta = E'(a) - E'(s)$ (II-49)

qui doit être comblé pour réaliser la résonance. Quantitativement, chaque niveau nucléaire, pour lequel le noyau peut être assimilé à une sphère de rayon R , est déplacé d'une énergie:

$$\Delta E = \frac{2\pi e^2}{3} Z \langle R^2 \rangle |\Psi(0)|^2 \quad (\text{II-50})$$

En exprimant le déplacement δ en fonction des déplacements d'énergies propres à la source et à l'absorbant, on obtient finalement:

$$\delta = C \frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (\text{II-51})$$

On remarquera qu'en pratique la valeur de δ dépend de la température, ayant ajouté un terme appelé "déplacement de second ordre". Toute valeur de δ est mesurée par rapport à un étalon, donc souvent des corrections s'imposent pour comparer divers résultats.

Le paramètre δ est lié à la densité électronique (principalement électrons s) et permet de caractériser l'état d'oxydation et le type de liaison chimique. $|\Psi(0)|^2$ est déterminé par:

- ² les électrons s eux-mêmes;
- ² l'effet d'écran exercé par les électrons p, d ou f;
- ² le degré d'ionicté ou de covalence et la longueur de la liaison.

Bibliographie Chapitre II.

- [1]. K.M ABRAHAM, D.M. PASQUARIELLO and E.B. WILLSTAED; Preparation and Characterisation of Some Lithium Insertion Anodes for Secondary Lithium Batteries; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.137, No.3, (1990).
- [2]. M.E.F.BAUDAIS and J.R.DAHN, In Situ Technique for Measuring the Resistivity of Lithium Intercalation Compounds as a Function of Lithium Composition, *Solid State Ionics*, vol. 66, pg. 175-181, (1993).
- [3]. P. BUSSIERE; *Les Techniques Physiques d'Etudes des Catalyseurs- La Spectroscopie Mössbauer*; Editions Technip, Paris, 1988.
- [4]. G. CHARLOT; *Chimie Analytique Quantitative*, Masson et C-ie, Paris 1974.
- [5]. J.R. DAHN and W.R. McKINNON; Thermodynamics of Lithium Intercalation from High Resolution Electrochemical Measurements; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 131, No.8, (1984).
- [6]. P.R.ELLISTON & co. , Magnetic and Optical Study of NaCrO₂, *Phys. Chem. Solids*, vol.36, pg.877-881, (1975).
- [7]. Y.GOFER, M.BEN-ZION and D.AURBACH, Solutions of LiAsF₆ in 1,3-dioxolane for Secondary Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 39, pg. 163-178, (1992).
- [8]. A. GREF et V. BRANDEI; *Travaux Pratiques de Chimie Inorganique, Moléculaire et du Solide*; Université Paris Onze Edition, 1992.
- [9]. Theo HAHN; *International Tables for Crystallography*; D. Reidel Publishing Company, Holland 1983.
- [10]. R.H.HERBER, Mossbauer Effect Studies of Intercalation Compounds, *Accounts of Chemical Research*, vol. 15, pg. 216, (1982).
- [11]. A. HERPIN, *Théorie du magnétisme*, Presses Universitaires de France, 1968.
- [12]. N. IMANISHI and co., Carbon- Lithium Anodes for Lithium Secondary Batteries, *Journal of Power Sources*, vol. 39, pg. 185-191, (1992).
- [13]. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI; Deintercalated NaCoO₂ and LiCoO₂; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 62, pg. 35-39, (1986).

- [14]. M. LATROCHE and A. PERCHERON-GUEGAN, In situ Neutron Diffraction Study of the Behaviour of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{D}_x$ electrode During Deuterium Charge-Discharge, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 189, pg. 59-65, (1992).
- [15]. M.LAZZARI and B.SCROSATI, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, no. 3, pg. 773, (1980).
- [16]. A.P. LEGRAND and S. FLANDROIS; *Chemical Physics of Intercalation*; Plenum Press, New York, 1987.
- [17]. J. MAKNANI; *Thèse de l'Université de Rouen*, 1992.
- [18]. C.K. MANN and K.K. BARNES; *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*; Marcel Dekker Inc., New York, 1970.
- [19]. A.METROT and A.HARRACH, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Intercalated Electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 38, No. 14, pg. 2005-2009, (1993).
- [20]. J. MORALES, R. STOYANOVA, J.L. TIRADO and E. ZHECHEVA; Acid-Delithiated $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)})_{1+x}\text{O}_2$ as Insertion Electrodes in Lithium Batteries; *J. Solid State Chem.*, Vol. 113, pg. 182- 192, (1994).
- [21]. D.W.MURPHY, Insertion Reactions in Electrode Materials, *Solid State Ionics*, vol. 18 & 19, pg. 847-851, (1986).
- [22]. M.J.MUNOZ-AGUADO, M.GREGORKIEWITZ and A.LARBOT; Sol-Gel Synthesis of the Binary Oxide $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2$ from the Alkoxydes and Acetic Acid in Alcoholic Medium; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 27, pg. 87-97, (1992).
- [23]. L. OUHAMMOU; Contribution à l'Etude de l'Effet du Calcium sur les Propriétés Structurales et Supraconductrices de $\text{YSrBaCu}(\text{Al, Fe})\text{O}$, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI*, 1992.
- [24]. R.OSORIO and L.M.FALICOV, Cluster-Variation Method for the Triangular Lattice Gas, *Phys. Chem. Solids*, Vol. 43, No.1, pg. 73-79, (1982).
- [25]. T. OGIHARA & co.; Preparation of LiCoO_2 Fine Powders by Ultrasonic Spray Decomposition and its Application to secondary Battery; *Denki Kagaku*, vol. 61, no. 12, (1993).
- [26]. J.N. REIMERS & co.; Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO_2 Prepared at Low Temperatures; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 12, (1993).

- [27]. I. RIESS, Potential Measurements Using Mixed Ionic Electronic Conductors as Probes; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, No. 8, pg. 2250-2252, (1992).
- [28]. H.M. RIETVELD, A Method for X-Ray Profile Refinement; *Acta Cryst*, **22**, pg. 1151-1152 (1967).
- [29]. H.M. RIETVELD, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure; *Journal of the Applied Crystallography*, 2, pg. 65, (1969).
- [30]. J. RODRIGUEZ-CARJAVAL, Abstract of Satellite Meeting on Powder Diffraction, *Congr. Int. Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990*, p.127.
- [31]. J. ROUXEL, Sur un Diagramme Ionocité-Structure pour les Composés Intercalaires Alcalins des Sulfures Lamellaires, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 17, pg. 223-229, (1976).
- [32]. P.W. SELWOOD; *Magnetochemistry*; Intescience Publishers, New York, 1956.
- [33]. D. SCHLEICH et O. GOROCHOV; Intercalation en TiS_2 amorphe et monocristallin; *Travaux non-publiés*; 1984.
- [34]. R.A. YOUNG and A. SAKTHIVEL; Bimodal Distribution of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement; *J. Appl. Cryst.*, vol. 21, pg. 416-425, (1988).
- [35]. R.A YOUNG and D.B. WILES; Profile Shape Functions in Rietveld Refinements; *J. Appl. Cryst.*, vol. 15, pg. 430-438, (1982).
- [36]. A.H. THOMPSON; Electrochemical Potential Spectroscopy- A New Electrochemical Measurement; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 126, No.4, (1979).
- [37]. A. WIZANSKY, P.E. RAUCH and F.J. DISALVO; Powerful Oxidizing Agents for the Oxidative deintercalation of Lithium from Transition-metal Oxides; *J. Solid State Chemistry*, vol. 81, pg. 203-207, (1989).

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

3.1. ETUDE DE LiCoO_2 ET Li_xCoO_2 .3.1.1 Synthèse.

Le composé de départ a été synthétisé à partir de Li_2CO_3 et CoCO_3 , qui ont été mélangés dans un mortier en agate (avec un excès de 3% de Li_2CO_3 pour compenser les pertes de lithium par sublimation), mis en four sous courant d'oxygène et chauffés à 850°C pendant 24 heures. La présence du composé de lithium en excès et la préparation sous oxygène sont des conditions indispensables pour obtenir un composé complètement exempt de Co_3O_4 . Le spectre de rayons X montre clairement la présence d'une seule phase qui est LiCoO_2 avec une maille hexagonale de paramètres $a = 2.8150 \text{ \AA}$ et $c = 14.0551 \text{ \AA}$, ce qui concorde très bien avec les valeurs indiquées dans la littérature.

Plusieurs échantillons ont été préparés par des réactions avec les oxydants indiqués au chap. II, en variant la concentration et le type des oxydants ainsi que le temps de réaction entre 10 heures et 24 heures. Tous les composés préparés par cette voie gardent la structure hexagonale de LiCoO_2 mais avec des paramètres de maille différents. On convient de nommer cette série de composés « série topotactique ».

En supposant que la cinétique des ions de lithium dans les cristaux de LiCoO_2 est assez lente sur certains composés, nous avons prolongé le temps de contact avec la solution d'oxydant jusqu'à 7 jours. Nous avons ainsi constaté que le taux de lithium ne diminue plus sensiblement après un certain temps (généralement 48 heures étant le temps suffisant pour arriver à un équilibre thermodynamique avec la solution) mais un processus de décomposition a été enregistré. Afin d'étudier ce processus, trois échantillons de composition $\text{Li}_{0.81}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{0.66}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ ont été gardés en contact avec leurs solutions oxydantes pendant 7 jours, et les produits ont été analysés et leurs spectres de rayons X ont été enregistrés pour comparaison. Dans le cas de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ trois échantillons ont été prélevés après

respectivement 2, 4 et 7 jours, leur composition chimique a été déterminée et leurs spectres de rayons X ont été enregistrés.

Nous avons préparé deux échantillons desintercalés (plus de 10 grammes de chaque échantillon), à partir de LiCoO_2 pur obtenu à haute température, en vue d'une analyse par diffraction des neutrons.

Le premier échantillon a été obtenu par réaction de LiCoO_2 avec le brome, dans une fiole à fermeture Rodaviss™ en milieu d'acétonitrile déshydraté. Le rapport molaire $\text{Br}_2 / \text{LiCoO}_2$ a été de 2/1 et le temps de réaction de 36 heures, sous agitation magnétique. Le deuxième échantillon provient de la réaction du chlore gazeux barbotant dans une suspension de LiCoO_2 dans acétonitrile, sous agitation, pendant 36 heures. Les deux produits de réaction ont été filtrés sous vide, lavés à l'acétonitrile pour enlever les sels formés et séchés à 80°C pendant 2 heures dans une étuve à vide pour enlever les traces d'oxydants et de solvant qui pouvaient persister. Les spectres de rayons X ont été enregistrés pour vérifier la préparation. La diffraction de neutrons a été réalisée au LLB de Saclay sur un diffractomètre à poudre ayant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1.2259\text{\AA}$, sur une plage $2\theta = 5 - 120^\circ$, avec un pas de 0.05° et un temps d'exposition de 35 sec./pas, à 300 K.

Tant les spectres de diffraction de rayons X que les spectres de diffraction de neutrons ont été analysés par le programme FullProf élaboré par J.Rodriguez-Carjaval du LLB de Saclay selon la méthode développée par H.M. Rietveld (voir chapitre 2.5). Pour permettre une analyse par la méthode de Rietveld, les spectres de rayons X doivent être enregistrés avec les précautions spécifiées en chap.II. Le pas est réglé d'habitude à 0.01° en 2θ et le temps peut varier entre 3 secondes et 7 secondes par pas pour avoir un spectre suffisamment bon.

Une analyse chimique complète a été réalisée comprenant le dosage de lithium par absorption atomique en flamme, le cobalt par titrimétrie avec Na_2EDTA et l'oxygène par la méthode décrite en 2.2. Les formules chimiques correspondant à la composition des échantillons sont $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_{1.99}$ pour l'échantillon obtenu avec le brome, et $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_{1.96}$ pour l'échantillon obtenu avec le chlore. Le déficit en oxygène est dû à une très légère décomposition due au processus expliqué dans 3.1.2. Un faible contenu en Co_3O_4 a été

déte t  par diffraction des neutrons (0.31% dans $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_{1.99}$ et 0.25% dans $\text{Li}_{0.52}\text{CoO}_2$) ce qui nous a obligé à reprendre le calcul en les considérant comme des produits diphasés pour avoir une très bonne qualité du fit.

Deux échantillons ont été préparés en vue d'une étude de la susceptibilité magnétique. Les compositions chimiques des deux échantillons indiquent les formules $\text{Li}_{0.485}\text{CoO}_{1.88}$ et $\text{Li}_{0.69}\text{CoO}_2$. Ils ont été préparés à partir d'un échantillon de haute pureté de LiCoO_2 (sans traces décelables du composé ferromagnétique Co_3O_4), par réaction avec le chlore, respectivement le brome, pendant 24 heures sous agitation magnétique.

3.1.2 Etude structurale de Li_xCoO_2 par diffraction des rayons X.

Le tableau T3.1.1 et T3.1.2 regroupe les valeurs des paramètres structuraux des phases desintercalées Li_xCoO_2 .

x	paramètre a (�)	paramètre c (�)	position oxygène	déficit oxygène	rapport $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Li}_x\text{CoO}_2$	déplacement Co \rightarrow Li
1.0	2.8149	14.0551	0.240	-0.065	0	-0.012
0.81	2.8102	14.1743	0.234	-0.027	0	0.0009
0.73	2.8090	14.1830	0.227	-0.008	0	0.0016
0.66	2.8071	14.2303	0.230	0.012	0	0.0053
0.58	2.8062	14.2770	0.234	0.028	0	0.0071
0.51	2.8076	14.3142	0.231	0.030	0	0.0076
0.49	2.8065	14.2891	0.225	0.050	0	0.0045
0.40	2.8066	14.4021	0.230	0.065	0	0.0046

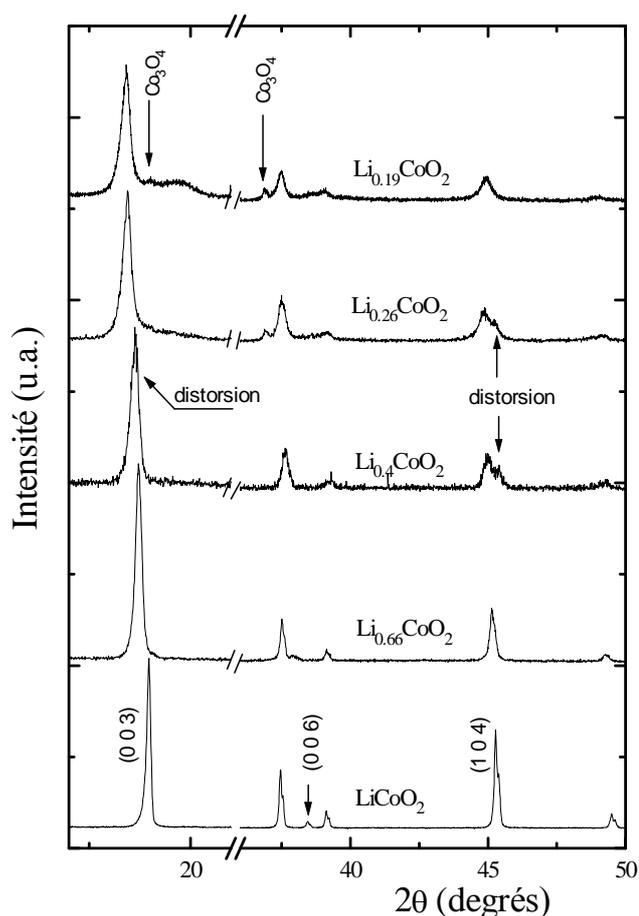
0.26	2.8075	14.4090	0.234	0.069	0.12	0.0044
0.22	2.8080	14.3912	0.232	0.072	0.19	0.0201
0.19	2.8073	14.4116	0.227	0.066	0.21	0.0733

Tableau 3.1.1. Paramètres structuraux dans la série topotactique de Li_xCoO_2 .

x	distance Li-O (Å)	distance Co-O (Å)	Volume maille (Å ³)	Distorsion CoO_6 (%x10 ²)	χ^2	facteur Bragg	facteur R_f
1.0	2.0930	1.9207	96.454	15.98	5.16	3.70	3.13
0.81	2.1762	1.8611	96.927	60.94	2.28	7.75	7.21
0.73	2.2146	1.8337	96.917	88.54	3.31	6.28	6.88
0.66	2.1883	1.8544	97.109	68.25	2.36	5.09	5.11
0.58	2.1532	1.8839	97.365	44.49	4.46	9.98	12.71
0.51	2.1822	1.8631	97.716	62.33	1.62	5.61	5.41
0.49	2.2409	1.8222	97.469	90.83	2.11	7.72	9.21
0.40	2.1711	1.8810	98.247	51.24	1.46	7.60	6.35
0.26	2.1624	1.8891	98.357	45.50	3.22	9.55	9.75
0.22	2.1806	1.8741	98.270	57.13	1.61	8.2	11.2
0.19	2.2305	1.8393	98.360	92.42	2.27	7.71	8.02

Tableau 3.1.2. Paramètres structuraux et facteurs d'affinement Rietveld dans la série topotactique de Li_xCoO_2 .

L'évolution des spectres de quelques échantillons de la série topotactique est représentée sur la fig. 3.1.1. Nous pouvons constater d'abord que la structure de base de LiCoO_2 reste inchangée mais que des modifications de position des raies se produisent et démontrent les modifications des paramètres inhérentes à un processus de ce type.

Figure 3.1.1. Evolution des spectres dans la série topotactique Li_xCoO_2 

Sur la figure 3.1.2 a, b, c et d, nous avons représenté les diagrammes de rayons X obtenus par analyse de Rietveld sur quelques échantillons représentatifs de la série topotactique.

Nous pouvons remarquer que la raie (003) qui apparaît à $2\theta \approx 18.9$ est déplacée vers des valeurs plus petites ce qui rend compte de l'augmentation du paramètre c de la maille.

En même temps les raies deviennent de plus en plus larges, ce qui montre que la taille des cristallites devient de plus en plus petite. La raie (006) diminue fortement pour des valeurs de $x < 1$, ce qui signifie que, par la desintercalation, l'ordre à longue distance n'est plus respecté.

On observe aussi l'existence dans $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ d'une légère distorsion de la maille qui se manifeste par le dédoublement des pics (003) et (104), suivi de l'apparition d'une deuxième phase à partir de $\text{Li}_{0.26}\text{CoO}_2$ sous la forme d'un pic à $2\theta \approx 36.7$. Pour des taux de desintercalation encore plus avancés ($x =$

0.19), on arrive à mettre en évidence encore deux pics, ce qui nous indique sans ambiguïté qu'il s'agit du spinelle Co_3O_4 (voir fig.3.1.1d, le spectre de $\text{Li}_{0.19}\text{CoO}_2$).

Le pic (113) à $2\theta = 36.785$, qui est le pic le plus intense du Co_3O_4 , à déjà été observé sur des échantillons desintercalés électrochimiquement mais il a été attribué à un dédoublement de la maille (voir les fiches ASTM no. 37-1163).

La structure de Li_xCoO_2 semble donc être stable jusqu'à une limite qui est située entre $x = 0.4$ et $x = 0.26$.

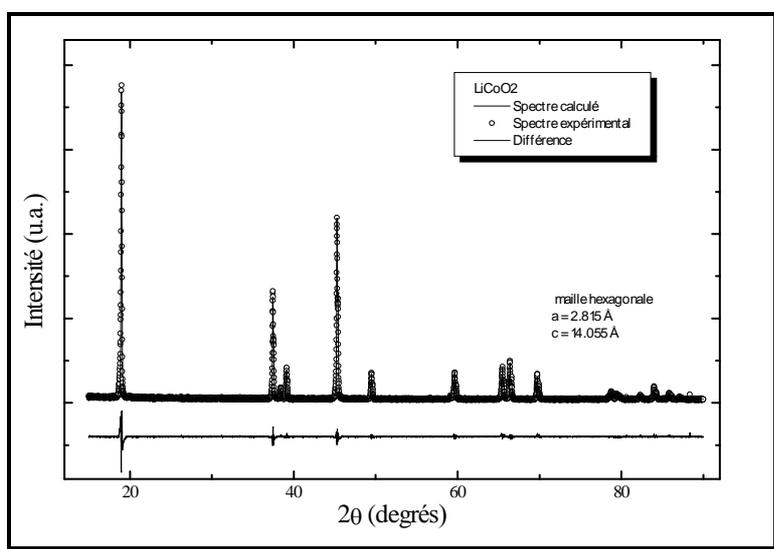


Figure 3.1.2.
Spectres Rietveld
des composés
 Li_xCoO_2 .
a) LiCoO_2 .

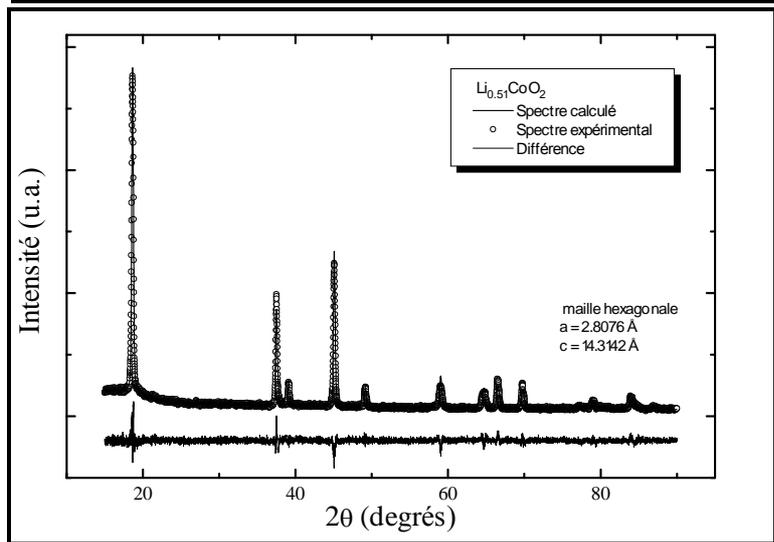


Figure 3.1.2.b)
 $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$.

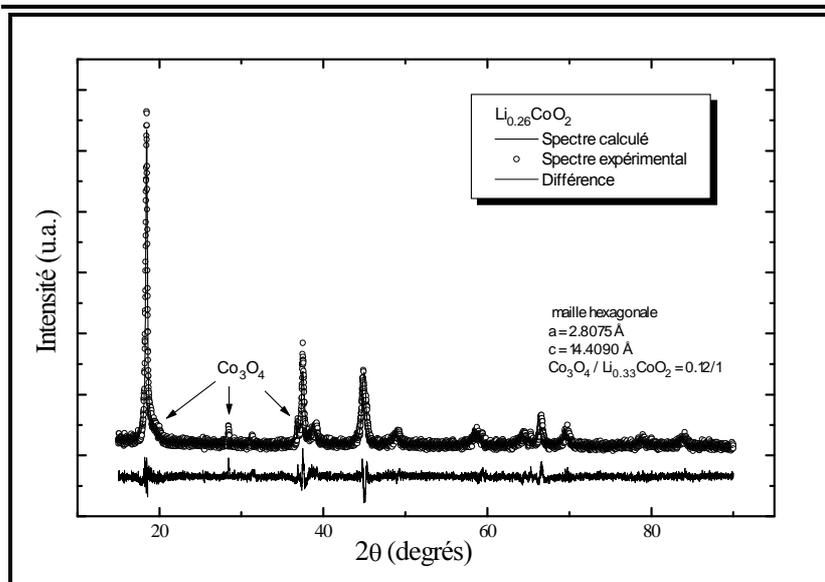


Figure 3.1.2.c)
Li_{0.26}CoO₂.

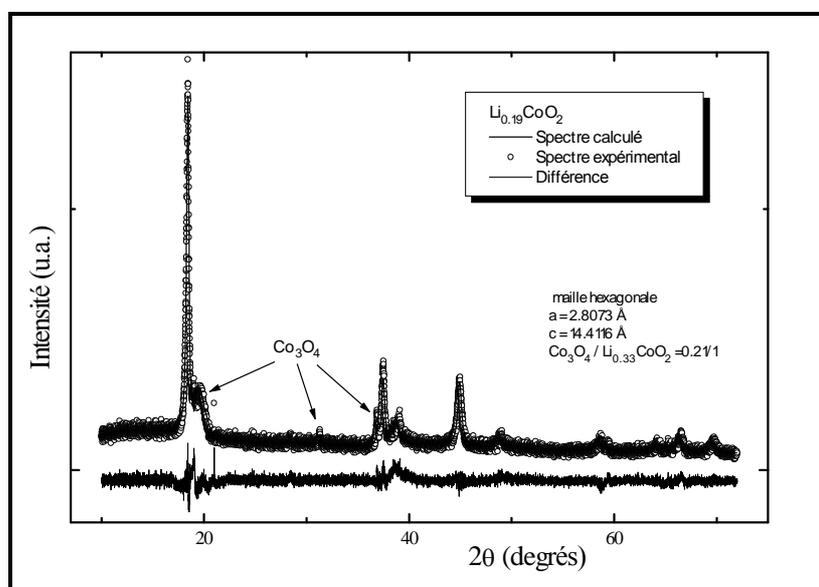


Figure 3.1.2.d)
Li_{0.19}CoO₂.

Dans le tableau T3.1.3 nous avons montré, à titre d'exemple, les indexations des raies qui résultent par l'affinement Rietveld de LiCoO₂ et Li_{0.4}CoO₂.

Pour déterminer plus clairement les différentes variations des phases dans la série topotactique, nous avons représenté sur la fig. 3.1.3 l'évolution des paramètres de maille de Li_xCoO₂ en fonction de la teneur en lithium.

En analysant la variation du paramètre *c* de la maille hexagonale des composés Li_xCoO₂, tracée sur la figure 3.1.3, on peut voir ce paramètre augmenter linéairement de la valeur de 14.055 Å pour LiCoO₂ jusqu'à une valeur de 14.402 Å en Li_{0.4}CoO₂ et après rester pratiquement constant.

LiCoO ₂						Li _{0.4} CoO ₂							
No.	h	k	FWHM (degrés)	2θ (degrés)	I _{calculée} (cps)	I _{calculée} (cps)	No.	h	k	FWHM (degrés)	2θ (degrés)	I _{calculé} (cps)	I _{observé} (cps)
1	0	0	0.102	18.927	711	712	1	0	0	0.088			
2	1	0	0.097	37.409	286	270	2	0	0	0.186		80	80
3	0	0	0.097	38.396	31	34	3	1	0	0.186		640	590
4	0	1	0.097	39.077	86	83	4	0	1	0.191		160	158
5	1	0	0.100	45.234	544	533	5	1	0	0.207			980
6	0	1	0.103	49.448	80	80	6	0	1	0.216		200	210
7	0	0	0.114	59.109	11	11	7	0	0	0.231		40	40
8	1	0	0.115	59.604	93	98	8	1	0	0.232		280	320
9	0	1	0.125	65.427	120	131	9	0	1	0.238		240	238
10	1	1	0.127	66.361	141	133	10	1	1	0.240		240	262
11	1	1	0.133	69.702	90	96	11	1	1	0.241		240	242
12	1	0	0.155	76.487	17	17	12	1	0	0.239	76.864	40	40
14	1	1	0.157	78.356	30	27	13	1	1	0.238	78.918	80	76
13	0	2	0.155	78.738	24	24	14	0	2	0.238	78.939	80	78
15	2	0	0.158	79.789	15	13	15	0	0	0.237	79.856	40	40
16	0	0	0.165	82.244	15	17	16	2	0	0.237	79.940	40	38
17	0	2	0.171	83.962	53	56	17	0	1	0.231		80	96
18	0	1	0.176	85.788	28	34	18	0	2	0.231		80	90
19	2	0	0.181	87.070	13	12	19	2	0	0.224		40	32

Tableau T3.1.3. Indexation des raies des spectres de diffraction RX (par affinement Rietveld).

Une région de croissance linéaire, selon une loi de Vegard, nous fait supposer qu'il n'y a pas de transitions de phases pendant la desintercalation du lithium et que le système se comporte comme une solution solide sur le domaine $0.4 < x < 1$.

Nous l'avons attribué la constance du paramètre c à la décomposition qui a lieu, avec la formation de Co_3O_4 . Par extrapolation sur la portion croissante, on peut déduire que la décomposition commence à des valeurs de $x < 0.4$. Nous avons considéré que la valeur théorique qui correspond le mieux est $x = 0.33$ qui est, en fait, le point où 1/3 des sites de lithium sont occupés (2/3

étant vides). Autour de la valeur de $x= 0.4$, l'existence d'une légère distorsion de la maille provoque aussi, sur un domaine restreint, un palier dans la variation du paramètre c en fonction de x .

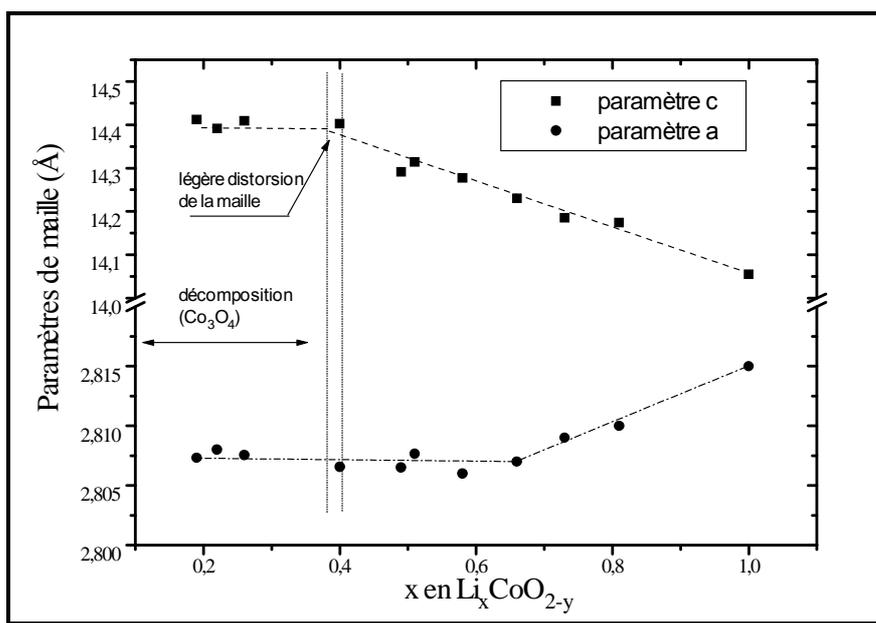


Figure 3.1.3.
Variations des
paramètres de maille
de Li_xCoO_2 .

Il est très probable que les trois points $x= 0.33$, $x=0.5$, et $x=0.67$ qui représentent, respectivement, $1/3$, $1/2$ et $2/3$ des sites de lithium occupés soient des points critiques dans les courbes de variations de paramètres parce qu'ils correspondent à des situations de réorganisation des ions de lithium dans leur sous-réseau pour avoir une énergie totale minimum. Si en $x= 0.67$ et $x = 0.5$ la structure du Li_xCoO_2 est encore bien stable, en $x = 0.33$ une transition de la structure vers un état ordonné dans le sous-réseau du Li^+ peut déterminer le commencement de la décomposition.

En examinant la variation du paramètre a (fig.3.1.3) on retrouve un deuxième point d'inflexion à $x \approx 0.67$. Le paramètre a diminue de 2,815 Å en LiCoO_2 jusqu'à 2,8071 Å en $\text{Li}_{0.66}\text{CoO}_2$ et ensuite il reste pratiquement constant. L'existence de ce point a été mise en évidence expérimentalement sur des échantillons desintercalés électrochimiquement mais sans démontrer s'il correspond à la formation d'une superstructure de Li_xCoO_2 [15].

Les variations du paramètre c sont des expressions des interactions entre les différentes couches adjacentes et expriment également des variations

correspondant à l'insertion des ions, atomes ou molécules de taille importante. Dans le cas général des composés d'insertion, le paramètre c augmente avec le taux des ions insérés, à cause de l'effet de taille de ces ions qui fait éloigner les couches adjacentes. Dans le cas des composés « tridimensionnels » cet effet se traduit par la distorsion de réseau.

Le cas de l'intercalation de lithium est cependant différent des autres pour au moins deux raisons: d'abord sa taille est très petite, ce qui ne produit pas de distorsions, et ensuite ses ions sont très polarisants à cause d'une charge positive assez grande répartie sur un petit volume ionique.

Dans le cas de LiCoO_2 , les ions de lithium constituent le « liant » commun qui fait approcher les couches adjacentes d'oxygène, donc finalement les plans de $(\text{CoO}_6)_n$, par des attractions électrostatiques. En l'absence partielle des ions de lithium, les couches oxygénées vont s'éloigner parce que leur charge négative n'est plus compensée et il se produit des répulsions électrostatiques oxygène-oxygène. Cet éloignement, qui conduit à l'augmentation du paramètre c , va se produire jusqu'à ce que le système arrive à un équilibre entre l'attraction $\text{Li}^+ - \text{O}^{2-}$ et la répulsion $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$.

On associe la variation du paramètre a à des interactions $\text{Co}^{4+} - \text{O}^{2-}$ à l'intérieur des couches $(\text{CoO}_6)_n$. L'augmentation de la charge sur le cobalt produit le rétrécissement des liaisons Co-O dans chaque octaèdre par des attractions électrostatiques. L'attraction peut continuer seulement jusqu'à la limite imposée par les rayons ioniques. Là encore, le rayon ionique du Co^{4+} est plus petit que celui du Co^{3+} , ce qui, géométriquement, permet la diminution des arrêts des octaèdres CoO_6 (figure 3.1.4)

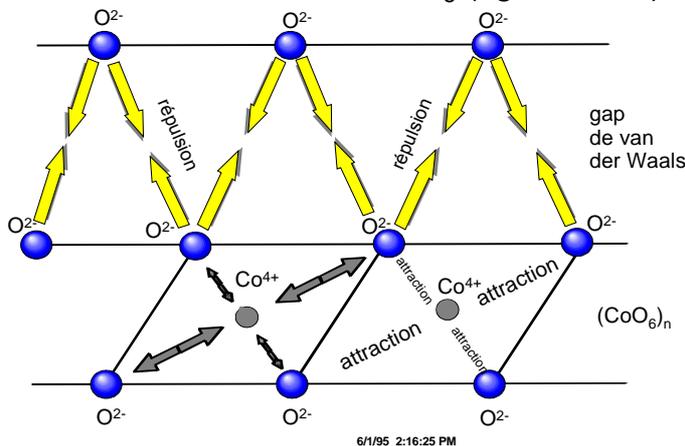


Figure 3.1.4. Interactions interioniques en Li_xCoO_2 :
 - répulsions entre les couches adjacentes d' O^{2-} .
 - attractions entre les ions Co^{4+} et O^{2-} .

On peut, en conclusion, grouper les deux types d'effets: d'une part les attractions $\text{Co}^{4+} - \text{O}^{2-}$ et les répulsions $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ intercouches, qui ont tendance à diminuer la distance Co-O et augmenter la distance Li-O en déstabilisant la structure et, d'autre part, les attractions Li-O intercouches, qui stabilisent la structure. Ceci dit, l'évolution et les modifications induites dans un système d'intercalation au lithium ne peuvent pas être prévues complètement sur la base de simples interactions électrostatiques. Il a été montré, dans les chalcogénures insérés au lithium (notamment Li_xTiS_2), que les interactions interioniques dans des structures octaédriques de ce type n'ont pas l'effet prévu par une simple théorie coulombienne à cause de la forte ecranation produite par les électrons de valence du réseau-hôte [26, 27].

En représentant la variation du volume de la maille (obtenu par analyse de Rietveld) en fonction du taux de lithium sur la fig. 3.1.5, nous avons constaté l'existence de trois régions de pentes différentes ayant un point de changement de courbure à $x \approx 0.52$.

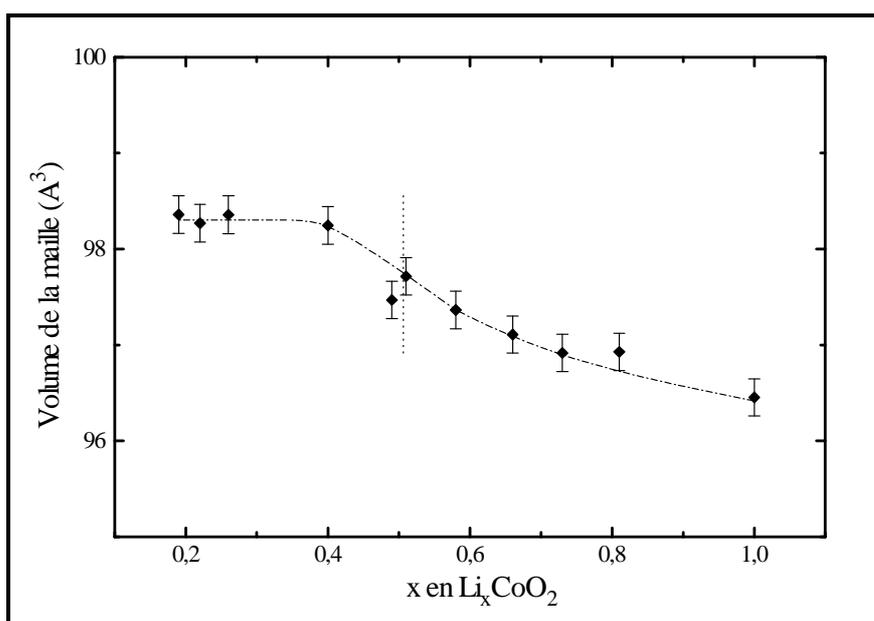


Figure 3.1.5.
Evolution du
volume de maille
en Li_xCoO_2 .

Les analyses électrochimiques faites ultérieurement (voir chapitre 3.1.4) nous ont montré l'existence d'un pic dans la courbe $-dx/dV$ à $x = 0.52$ qui a été attribué soit à une légère déformation monoclinique de la maille [28] soit à

une réorganisation du sous-réseau de lithium (transition ordre-désordre) autour de la valeur de $x=1/2$ [23].

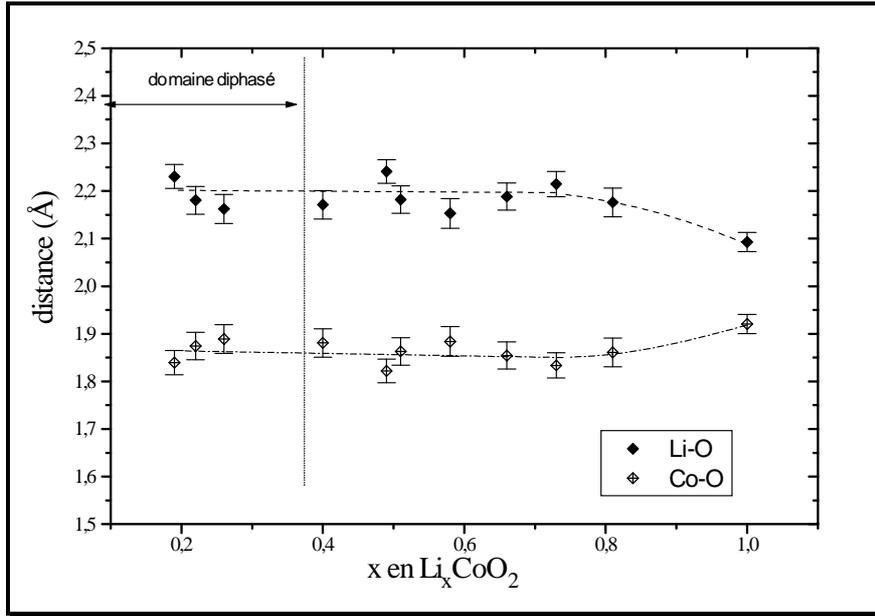


Figure 3.1.6. Variation des distances interioniques dans la maille de Li_xCoO_2

Par analyse Rietveld nous avons pu suivre les variations des distances Li-O et Co-O à l'intérieur des couches $(\text{LiO}_6)_n$ et $(\text{CoO}_6)_n$ en Li_xCoO_2 en fonction du taux de lithium (fig. 3.1.6). On peut effectivement constater que la distance Co-O diminue entre $x=1.0$ et $x=0.66$ et reste pratiquement constante sur le domaine $x=0.66-0.4$.

La distance Li-O suit en quelque sorte un comportement inverse de celui de la distance Co-O. Elle augmente entre $x=1.0$ et $x=0.66$ et ensuite les valeurs se placent sur un palier entre $x=0.66-0.4$.

Sur le domaine diphasé ($x = 0.4-0.66$), les distances sont pratiquement constantes.

L'expression de la répulsion entre les couches d'oxygène, au fur et à mesure que la desintercalation progresse, peut être observée par la modification de la position de l'oxygène dans la maille. L'ion O^{2-} se trouve théoriquement, dans le motif asymétrique, dans une position $0\ 0\ \frac{1}{4}$ (figure 3.1.7).

En réalité, la coordonnée selon l'axe c de la maille n'est pas 0.25 mais elle prend une valeur z qui peut être calculée par affinement Rietveld sur les spectres de diffraction de rayons X. La modification de cette coordonnée z

vers des valeurs plus petites que 0.25 induit aussi la distorsion des octaèdres CoO_6 .

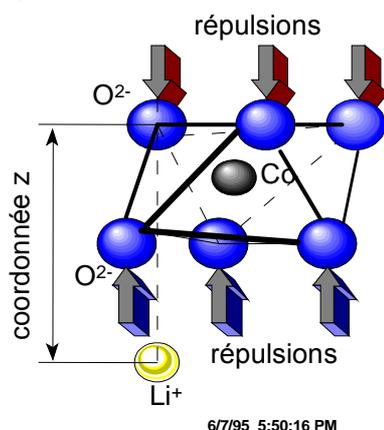


Figure 3.1.7. Conséquences de l'augmentation des interactions répulsives entre les couches O^{2-} à la suite du processus de désintercalation:

- modification de la position du O^{2-} dans la maille.
- diminution des distances Co-O.
- augmentation des distances Li-O.
- distorsion des octaèdres CoO_6 .

Nous avons analysé la progression de la distorsion des octaèdres en fonction de la désintercalation. Cette évolution est représentée sur la fig.3.1.8 (les valeurs obtenues ont une dose d'incertitude d'environ 12-15%, parce que le sous-réseau d'oxygène n'est pas aussi sensible aux rayons X que celui du cobalt).

Cette variation des paramètres n'est pas caractéristique des composés obtenus par désintercalation chimique mais, en règle générale, elle a aussi été retrouvée dans les composés désintercalés électrochimiquement. Néanmoins, on n'a pas eu suffisamment de données pour conclure plus précisément sur l'évolution des phases [15, 34].

On a décrit, pour des composés désintercalés électrochimiquement, une diminution du paramètre a jusqu'à une valeur de $x=0.67$ et une augmentation linéaire du paramètre c entre $x=1$ et $x=0.4$, suivie d'un palier qui a été aussi attribué à une distorsion monoclinique [23].

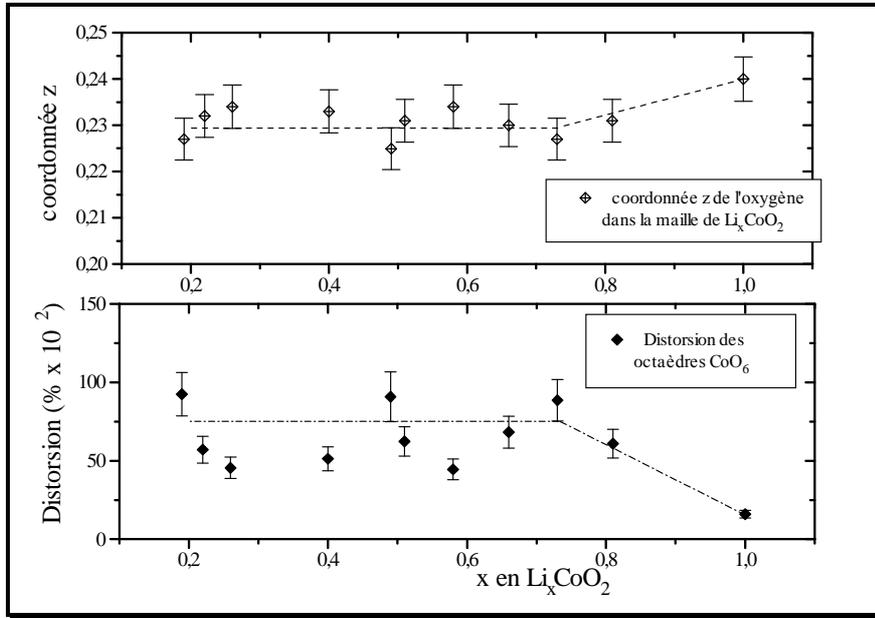
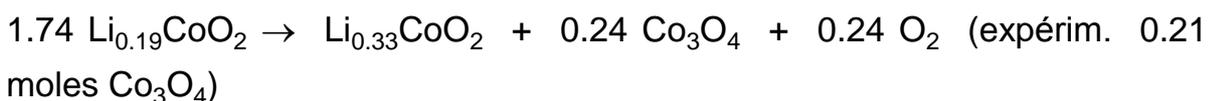
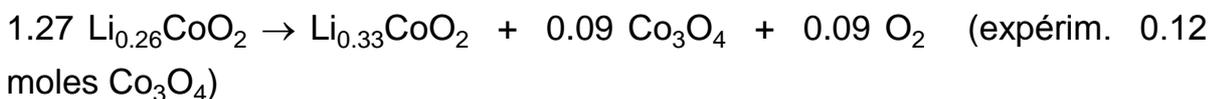


Figure 3.1.8. Variation de la position des ions O²⁻ dans la maille et la distorsion correspondante.

Il n'existe pas, en ce moment, dans la littérature, des informations claires sur une éventuelle décomposition des composés métastables Li_xCoO₂ bien que le pic (113) de Co₃O₄ ait été enregistré pour des compositions inférieures à Li_{0,62}CoO₂, ce qui prouve que les phases obtenues électrochimiquement commencent à se décomposer beaucoup plus tôt que les composés desintercalés par voie chimique.

L'explication de la relative stabilité des composés obtenus par voie chimique réside dans l'absence de contraintes importantes qui, par contre, sont présentes dans un processus électrochimique (potentiel imposé, gradients de concentration en lithium importants etc.).

Nous avons pu calculer par la méthode de Rietveld le contenu en Co₃O₄ des trois composés Li_{0,26}CoO₂, Li_{0,22}CoO₂ et Li_{0,19}CoO₂ avec une précision voisine de 5%. On peut donc écrire d'une manière générale leur équations de décomposition comme suit:



La décomposition des phases desintercalées à des valeurs de $x < 0.33$ est étroitement liée au contenu d'oxygène des échantillons préparés.

Sur la figure 3.1.9 nous avons tracé l'évolution du taux d'oxygène dans les échantillons préparés et le pourcentage de Co_3O_4 en fonction du taux de lithium. Nous pouvons constater une diminution du contenu d'oxygène réductible (donc de l'oxygène total) à partir de $\text{Li}_{0.81}\text{CoO}_2$.

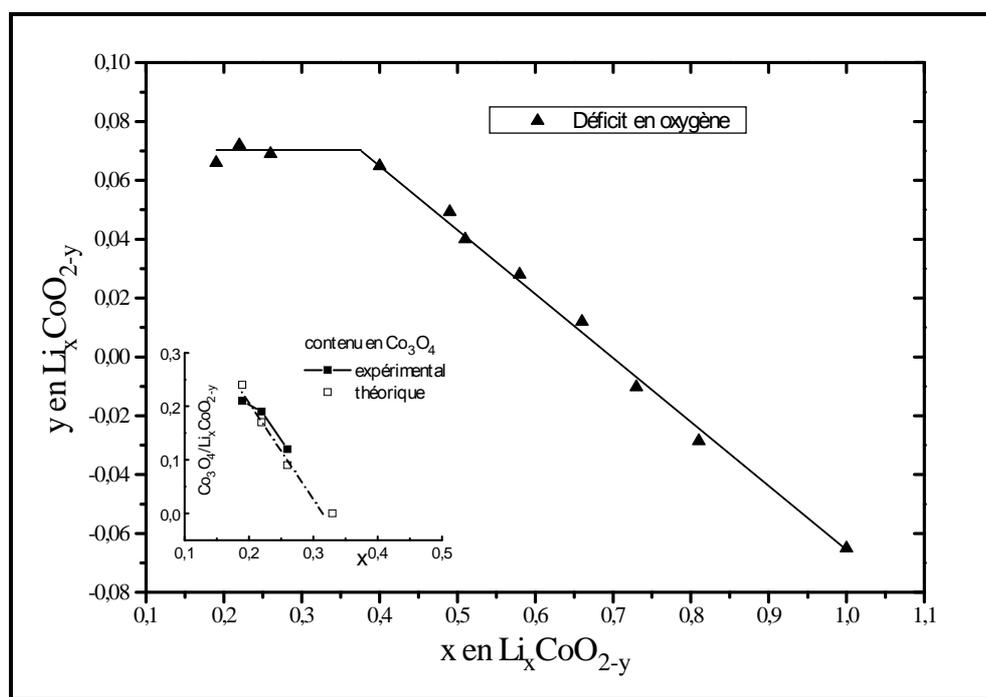


Figure 3.1.9. Variation du contenu en oxygène réductible et du contenu en Co_3O_4 dans la série Li_xCoO_2 .

L'excès d'oxygène présent en LiCoO_2 de départ est dû à la préparation sous oxygène et il est lié physiquement dans la poudre étant donné que les sites d'oxygène sont complètement occupés. Les échantillons que nous avons préparés par chauffage à l'air ne présentent pas cet excès d'oxygène mais sont plus susceptibles de présenter une petite quantité (2-3%) de Co_3O_4 .

Au fur et à mesure que l'échantillon perd du lithium par desintercalation, le contenu d'oxygène diminue mais sans que la structure change. Une fois la limite de stabilité atteinte, le contenu d'oxygène reste constant (nous avons déduit l'oxygène de Co_3O_4 de l'oxygène total de chaque échantillon) et les produits se décomposent comme nous avons décrit ci-dessus.

Dans LiCoO_2 les ions de Co trivalent sont dans l'état « low-spin » t_{2g}^6 , les électrons remplissant complètement une bande électronique, ce qui donne

aux ions Co^{3+} dans cet environnement une très bonne stabilité. La non-stoéchiométrie dans le sous-réseau de lithium détermine la présence des ions Co^{4+} ce qui est véritablement une charge ionique inhabituelle pour le cobalt dans les oxydes. Les ions d'oxygène, comme on l'a déjà dit, sont soumis à des répulsions qui les obligent à se replier vers des positions plus favorables, notamment en s'approchant des ions de cobalt ce qui peut donner, une fois la limite de stabilité atteinte, des recombinaisons avec la formation de Co_3O_4 .

Dans la limite de stabilité des phases Li_xCoO_2 , les ions de cobalt $4+$ disposent de trois mécanismes pour diminuer leur charge:

- ♦ le premier consiste dans l'augmentation de la coordinence. Effectivement, nous avons constaté, par l'analyse Rietveld, que la sphère de coordination des ions de cobalt augmente sensiblement dans des composés fortement desintercalés, par la réalisation de plus en plus de liaisons avec les ions d'oxygène de la deuxième et troisième sphère de coordination. L'augmentation de la coordinence se fait par pure attraction électrostatique entre les ions Co^{4+} et les ions O^{2-} des plans de plus en plus éloignés.
- ♦ le deuxième effet est celui de la substitution des ions de cobalt par des ions de lithium ou le déplacement des ions de cobalt sur des sites de lithium vides pour ainsi compenser plus facilement leur charge en diminuant aussi le fort effet de répulsion $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$.

Sur la fig. 3.1.10 on peut voir le taux des ions de cobalt qui se trouvent sur des sites de lithium. Parce que les ions de lithium ne sont pas « visibles » aux rayons X, nous n'avons pas pu déterminer s'il existe aussi des ions de lithium qui remplacent des ions de cobalt.

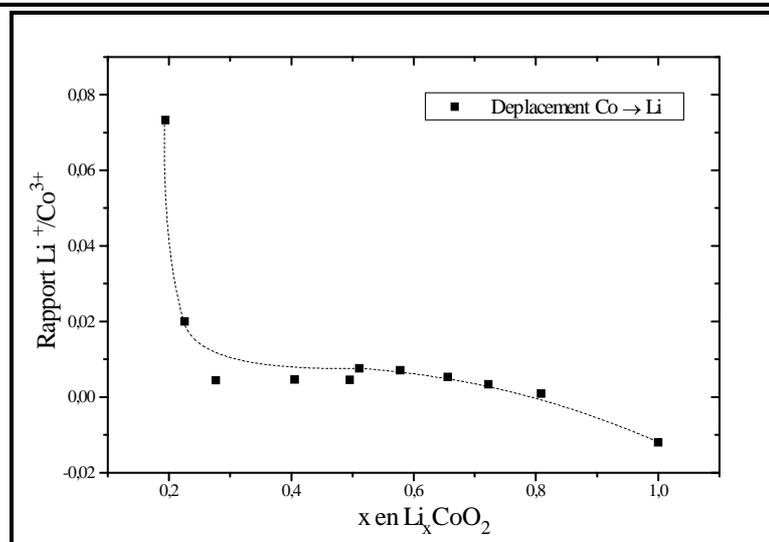
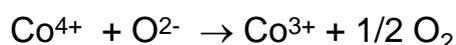


Figure 3.1.10. Déplacement des ions de cobalt sur les sites du lithium en Li_xCoO₂.

Nous allons élucider ce problème dans le chapitre suivant en bénéficiant des avantages de la diffraction des neutrons.

Malgré l'apport de cet effet à la stabilisation de la structure, on peut constater qu'il n'est pas très important (les valeurs sont très proches de zéro) par rapport au cas des ions de nickel en LiNiO₂, qui ont une tendance plus forte à se placer sur les sites des ions de lithium (voir chap.3.3).

♦ un dernier mécanisme pour diminuer la charge supportée par le réseau consiste dans l'oxydation des ions d'oxygène par un processus de transfert de charge à l'intérieur du composé. Il est certain que ce processus est une expression de la metastabilité des composés et qu'il est à la base de la perte en oxygène que nous avons enregistrée au fur et à mesure que la désintercalation a lieu. De cette manière se produisent des lacunes dans le sous-réseau d'oxygène par une réaction du type:



Il est à remarquer que la compensation de charge n'est pas totale, ce qui veut dire qu'on se trouve toujours dans les conditions de la chimie topotactique. Par contre nous avons pu démontrer que si l'on soumet les composés désintercalés à des contraintes chimiques ou thermiques, ils ne respectent plus ces conditions.

Un effet de décomposition a été observé sur les échantillons qui ont été notamment gardés plus longtemps en contact avec la solution oxydante. Nous avons pu établir expérimentalement une limite à partir de laquelle les

échantillons commencent à décomposer et elle est d'environ 48 heures. Après ce laps de temps, on constate l'apparition des raies de Co_3O_4 , en évoluant avec le temps de réaction, sans être accompagnée d'un avancement évident de la desintercalation, mais plutôt d'une dissolution de la « matrice » d'oxydes mise en évidence par la présence des ions Co^{2+} en solution.

Cet effet est plus intense dans le cas du brome et du thiantrène (et assez visible avec ICl) que dans le cas du chlore et ICl_3 .

Pour étudier la décomposition, nous avons introduit des composés avec des compositions bien définies ($\text{Li}_{0.66}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.81}\text{CoO}_2$) dans des solutions 1M de brome dans l'acétonitrile et nous les avons fait réagir pendant 7 jours sous agitation magnétique. Leur concentration finale en lithium a été légèrement plus grande qu'au départ ($x = 0.67$, respectivement $x = 0.85$) probablement à cause de la dissolution du cobalt qui fait augmenter le rapport lithium/cobalt dans les échantillons.

En analysant leurs composition chimique nous avons trouvé d'importants déficits en oxygène, qui nous ont conduit à penser que les produits se décomposent finalement en LiCoO_2 , Co_3O_4 et O_2 (voir fig. 3.1.11 a et b). Ce fait est très bien confirmé par l'apparition de la raie (006) de LiCoO_2 à $2\theta = 38.486$ qui est strictement la valeur correspondante à LiCoO_2 . L'analyse de Rietveld de leurs spectres de rayons X nous a encore confirmé cette hypothèse, par les valeurs des rapports molaires $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ obtenus dans chaque échantillon.

Afin d'observer l'évolution de la décomposition, nous avons placé un échantillon de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ en 100 ml de solution 2M de brome dans l'acétonitrile. Des parties de produit ont été prélevées après 2, 4 et 7 jours de réaction. Ces échantillons ont été analysés chimiquement et par diffraction de rayons X.

Le contenu en lithium a diminué très peu (x a pris successivement les valeurs 0.50, 0.48 et 0.43) mais le contenu en oxygène a changé d'une manière évidente (voir le tableau T3.1.4).

Sur la figure 3.3.12 on peut suivre la variation des spectres de diffraction RX dans cette série.

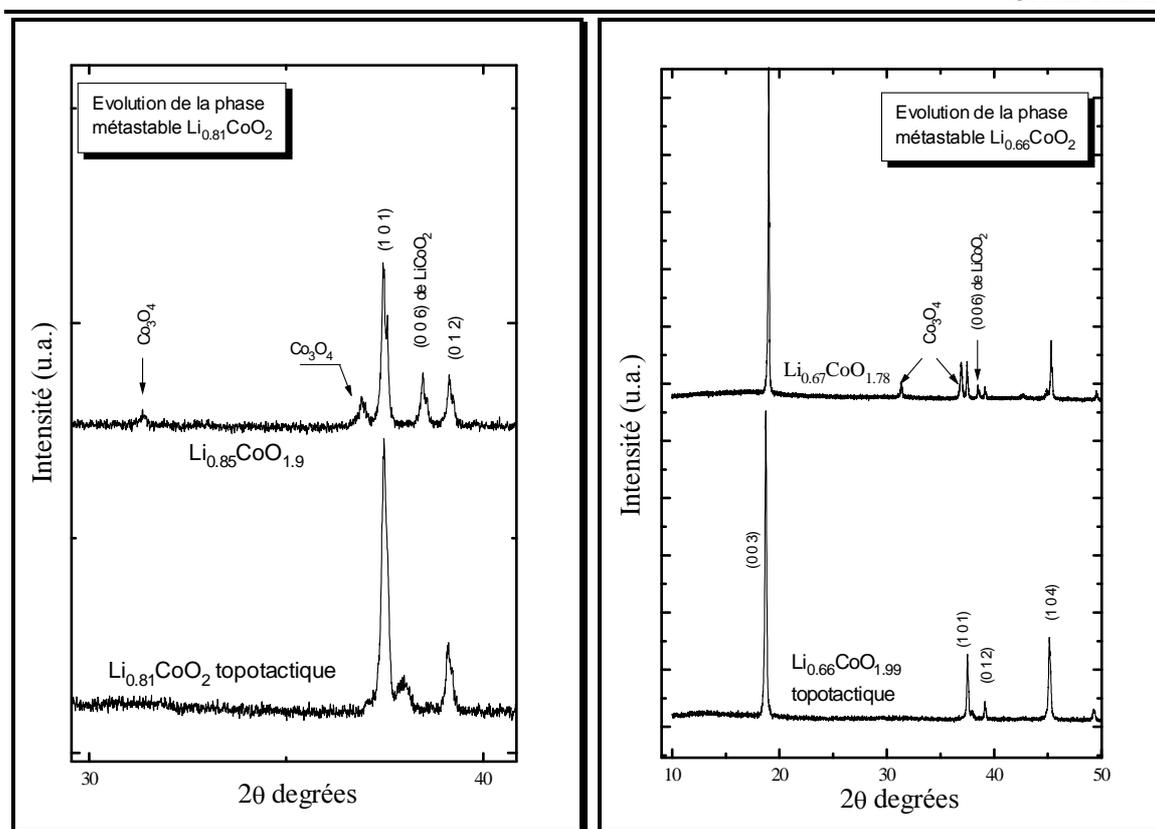


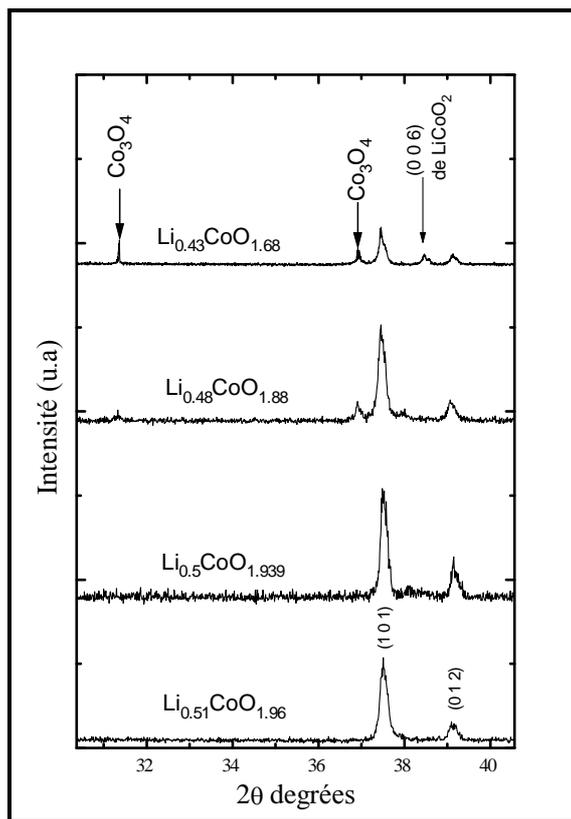
Figure 3.11 a et b. Détails des spectres RX des composés $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}$

Pour pouvoir attribuer cet effet soit à l'oxydant soit au solvant, nous avons introduit un échantillon $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ dans l'acétonitrile déshydraté et un même échantillon dans une solution 2M de brome dans l'acétonitrile. Les deux échantillons ont été conservés dans des fioles fermées, sous agitation magnétique, pendant 7 jours; ensuite ils ont subi le même traitement et les mêmes analyses. Sur les spectres de rayons X nous avons pu constater que l'influence de l'acétonitrile est sans importance sur les propriétés des composés mais c'est l'ensemble acétonitrile-brome qui a joué un rôle décisif sur la décomposition.

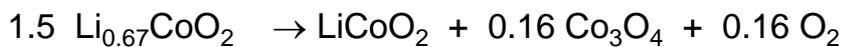
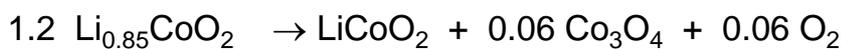
Il a été, en effet, démontré par l'équipe de A. Honders (1984), sur des données thermogravimétriques, que les phases Li_xCoO_2 (préparées électrochimiquement) ne sont pas stables et subissent une décomposition en LiCoO_2 et Co_2O_3 [13]. L'apparente stabilité est due au fait que le processus est freiné par des raisons cinétiques mais dans les cas où la cinétique est plus rapide (température plus élevée notamment) les composés deviennent très instables.

Nous confirmons cette supposition par l'analyse des échantillons desintercalés chimiquement mais nous constatons que les produits de décomposition sont LiCoO_2 et Co_3O_4 .

Figure 3.1.12. Evolution de la décomposition de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ (détail sur les spectres RX).



Les réactions qui se produisent sont les suivantes:



Les propriétés cristallographiques des phases obtenues à partir de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ sont présentées dans la tableau T3.1.4.

x	temps (heures)	paramètre a (Å)	paramètre c (Å)	y en $\text{Li}_{0.51-x}\text{CoO}_y$	distance Li-O (Å)	distance Co-O (Å)	Distorsion CoO_6 (%x10 ²)
0.51	24	2.8076	14.3142	1.97	2.1805	1.8716	57.91
0.50	48	2.8115	14.2420	1.94	2.1535	1.8916	56.038
0.48	96	2.8125	14.1514	1.89	2.1129	1.9105	25.31

0.43	168	2.8123	14.0450	1.71	2.1143	1.8980	29.06
------	-----	--------	---------	------	--------	--------	-------

Tableau 3.1.4. Paramètres structuraux des composés fortement déficitaires en oxygène dans la série Li_xCoO_2 .

L'évolution du contenu d'oxygène des échantillons peut nous donner une idée de l'ordre de la réaction de décomposition. Une réaction de premier ordre nous a paru confirmer le mieux la décomposition de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$. En effet, dans une réaction de 1-er ordre (dans ce cas une réaction pseudo-monomoléculaire) on peut écrire que la vitesse de variation de la concentration du réactif par rapport à l'état initial (ayant donc le signe négatif) est proportionnelle à la concentration des produits de réaction:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 (a - c)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - c} = 2.303 \log \frac{a}{a - c}$$

En prenant en compte le contenu total en oxygène de chaque échantillon on identifie en fait la quantité $a - c = 2 - y$ (où y est le déficit en oxygène de l'échantillon donc l'oxygène qui a quitté le système). On devrait observer que la représentation graphique de $\log(2 - y)$ en fonction du temps de réaction est une droite de pente $-k_1 / 2.303$ si l'ordre de la réaction était I.

Sur la figure 3.1.13 nous avons tracé $2 - y$ et $\log(2 - y)$ en fonction du temps et bien que la réaction soit accompagnée d'un faible processus de desintecalation de lithium qui diminue la précision des résultats, on peut observer que les valeurs des logarithmes se trouvent sur une droite dont la pente est égale à -4.2×10^{-4} , ce qui nous a amené à calculer une constante de vitesse générale $k_{1g} = 9.75 \times 10^{-4} \text{ heures}^{-1}$.

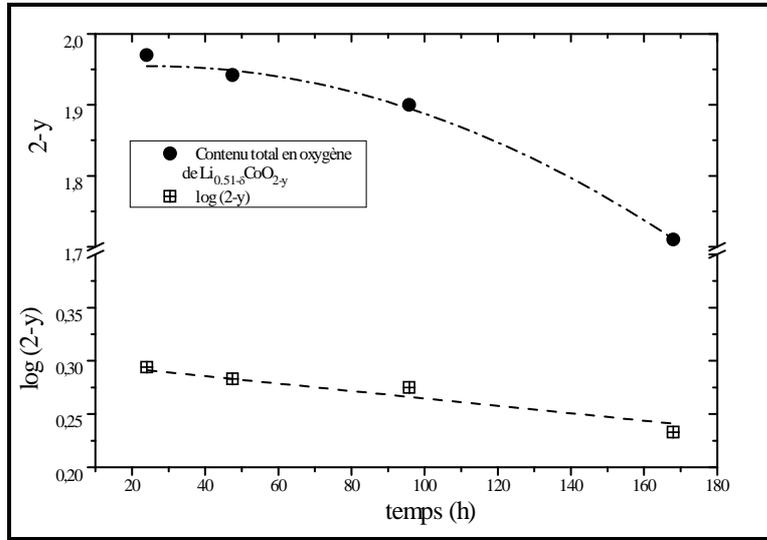
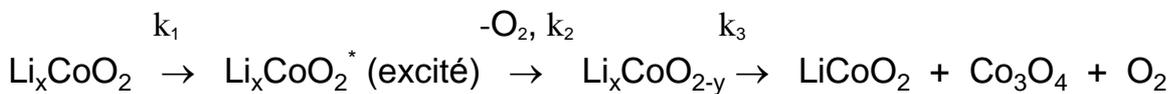


Figure 3.1.13. Evolution du contenu en oxygène pendant la décomposition de $\text{Li}_{0.51-\delta}\text{CoO}_2$.

Elle correspond à une réaction lente qu'on peut imaginer parcourir le chemin suivant:



La constante k_{1g} que nous avons trouvée est bien sûr une constante étendue sur tout le processus de décomposition.

Une confirmation sur le degré de la réaction est apportée par la représentation du paramètre c en fonction du temps, tracé sur la figure 3.1.14. Dans une réaction de 1-er ordre on peut utiliser en calcul non seulement des concentrations mais aussi tout autre grandeur physico-chimique proportionnelle à celles-ci. Dans ce cas la diminution du paramètre c est une expression de la perte d'oxygène.

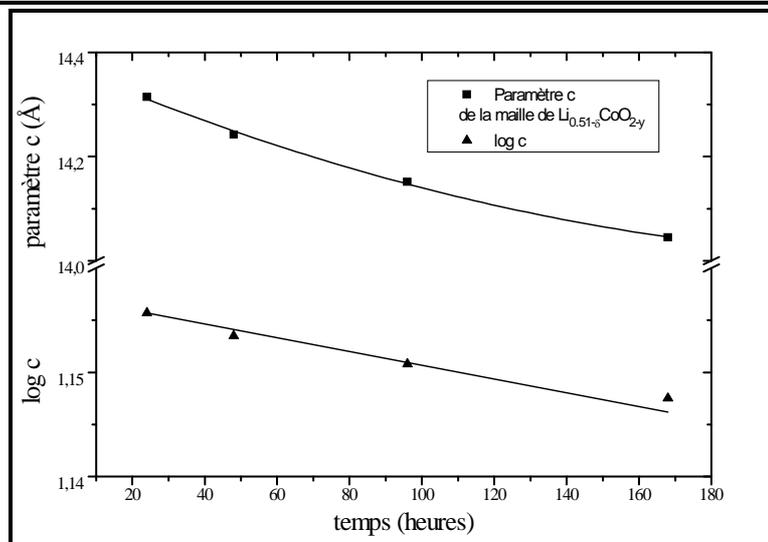


Figure 3.1.14. Evolution du paramètre c en fonction de temps pendant la décomposition de $\text{Li}_{0.51-\delta}\text{CoO}_2$.

La décomposition est fortement influencée par le nombre de germes de cristallisation de la nouvelle phase (LiCoO_2) qui existent en système. A partir de 150°C ce nombre augmente rapidement ce qui mène à une considérable croissance de la vitesse de réaction [13].

Le milieu de réaction formé par le mélange acétonitrile plus brome favorise la décomposition, probablement par l'accélération de la cinétique, de la même manière que la température, c'est-à-dire par la formation de germes de cristallisation. Les réactions strictement monomoléculaires sont plutôt rares, ce qui conduit à penser que les réactions de 1-er ordre ont lieu par des contacts plurimoléculaires qui n'aboutissent pas à réaliser la réaction mais qui induisent un état excité de la molécule. C'est cet état excité qui va ensuite déterminer la décomposition selon une cinétique de 1-er ordre. On imagine que les réactions décrites plus haut se passent de la même manière, c'est-à-dire par des interactions des molécules de l'oxydant avec la surface des cristaux qui, sans produire un effet chimique quelconque, mettent les liaisons Co-O dans un état excité et les rendent plus fragiles. Cette supposition confirmerait l'observation expérimentale selon laquelle le brome et le thiantrène produisent des décompositions plus importantes que le chlore par exemple, parce que plus leur masse moléculaire est plus grande et donc l'effet des collisions intermoléculaires sera plus important.

En ce qui concerne les variations des paramètres cristallographiques (paramètre c de la maille et les distances Co-O et Li-O) en fonction de x , on peut les observer sur la figure 3.1.15.

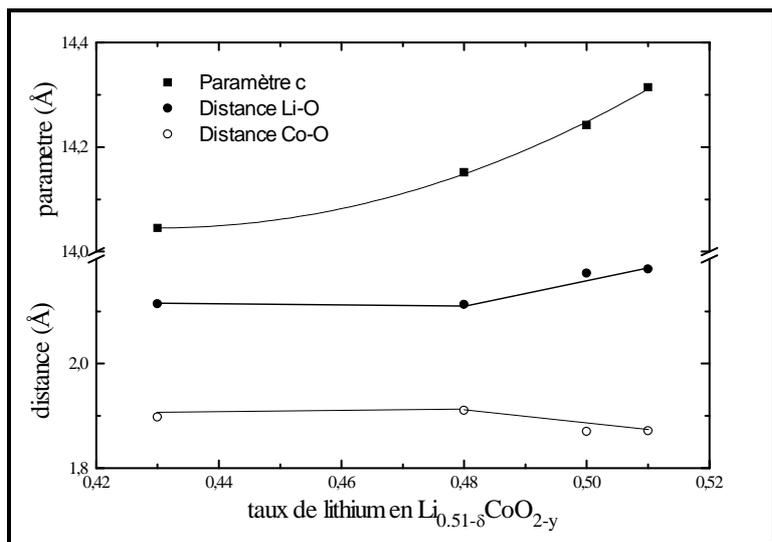


Figure 3.1.15. Paramètre c et distances interioniques en $\text{Li}_{0.51-\delta}\text{CoO}_2$.

Le taux en lithium x varie très peu au fur et à mesure que la phase $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}$ et la solution oxydante s'approchent de l'équilibre. En général nous avons attribué la partie évolutive des paramètres (la partie décroissante pour le paramètre c et la distance Li-O, respectivement croissante pour la distance Co-O) à la perte d'oxygène, effet qui l'emporte sur la perte de lithium. Le plateau dans cette évolution est attribué à la décomposition avec formation de Co_3O_4 .

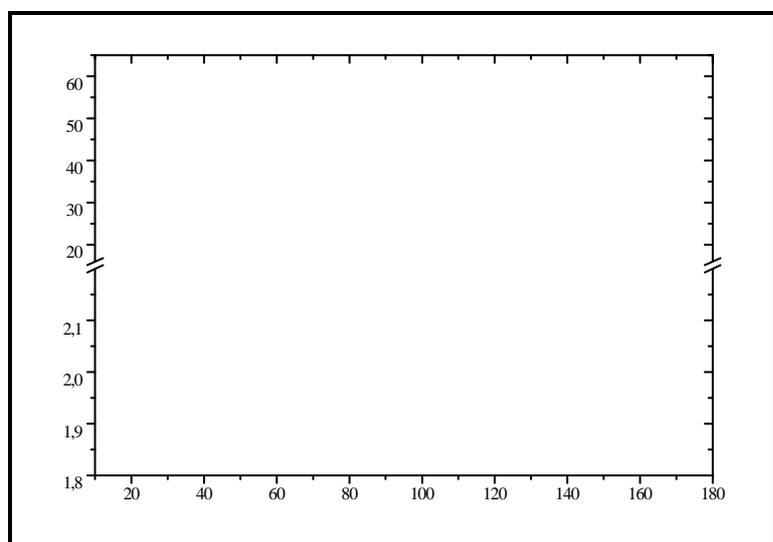
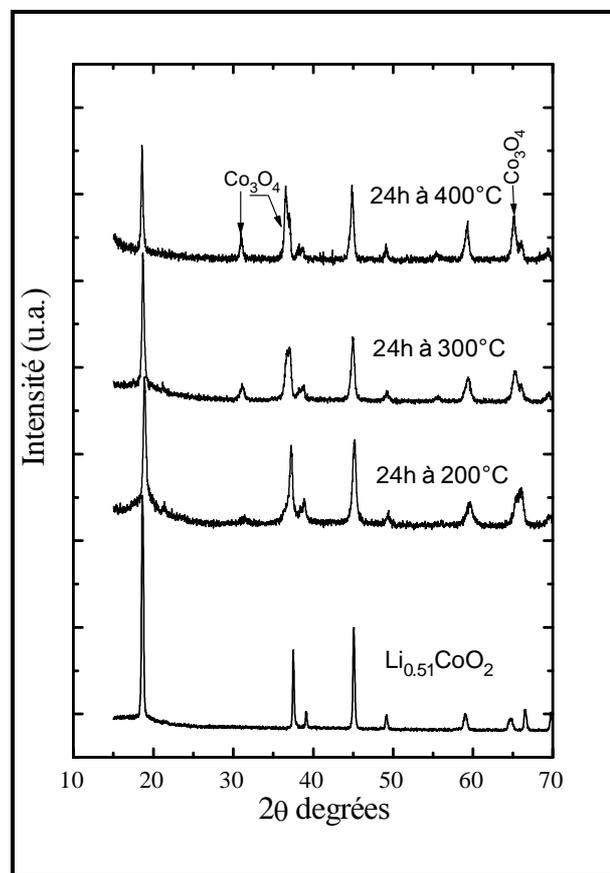


Figure 3.1.16. Evolution des paramètres structurales en $\text{Li}_{0.51-\delta}\text{CoO}_2$ en fonction du temps de réaction.

Il est aussi intéressant de regarder les variations des distances et de la distorsion de l'octaèdre CoO_6 en fonction du temps, sur la figure 3.1.16. On peut observer que la diminution des contraintes, qui mènent à la décomposition, est mise en évidence par la croissance de la distance Co-O et la décroissance de la distance Li-O ainsi que celle de la distorsion de l'octaèdre CoO_6 .

Afin de vérifier la métastabilité en fonction de la température des phases obtenues par désintercalation chimique, déjà démontrée, pour des composés obtenus électrochimiquement, par [15] nous avons soumis un échantillon de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ à un chauffage progressif dans un four porté successivement pendant 24 heures à 200°C puis à 300°C , 400°C et 500°C .

Figure 3.17. Evolution des spectres de diffraction RX de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ pendant le chauffage.



Des échantillons ont été, donc, prélevés après 24 heures de maintien à chaque température et ils ont été examinés par diffraction de rayons X. L'évolution du spectre est montrée sur la figure 3.1.16 sur laquelle on peut

observer à nouveau l'apparition des pics caractéristiques du Co_3O_4 . A 500°C le produit initial est complètement décomposé.

Les composés obtenus à la fin sont LiCoO_2 , Co_3O_4 et O_2 , contrairement à ce qui a été prévu par [15] selon lequel les produits de décomposition seraient LiCoO_2 et Co_2O_3 .

En examinant donc le cas de la desintercalation chimique en milieu non-aqueux, on peut conclure sur les conditions dans lesquelles sont obtenus les composés métastables qui pourront être utilisés ultérieurement dans des processus de décharge (voir plus loin le chapitre 3.1.4): les conditions critiques dont le processus dépend doivent être respectées et fixées entre les limites imposées, d'une part par la thermodynamique (le potentiel rédox notamment), et d'autre part, par la cinétique des réactions (notamment par le temps de contact avec l'oxydant).

Note: Les spectres analysés par la méthode de Rietveld sont entièrement représentés en annexe A avec les fichiers de description PCR.

3.1.3. ETUDE DE Li_xCoO_2 PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS.

L'étude par diffraction de neutrons sur Li_xCoO_2 est le moyen le plus complet pour obtenir des données structurales et combler ainsi le manque évident d'informations structurales sur LiCoO_2 .

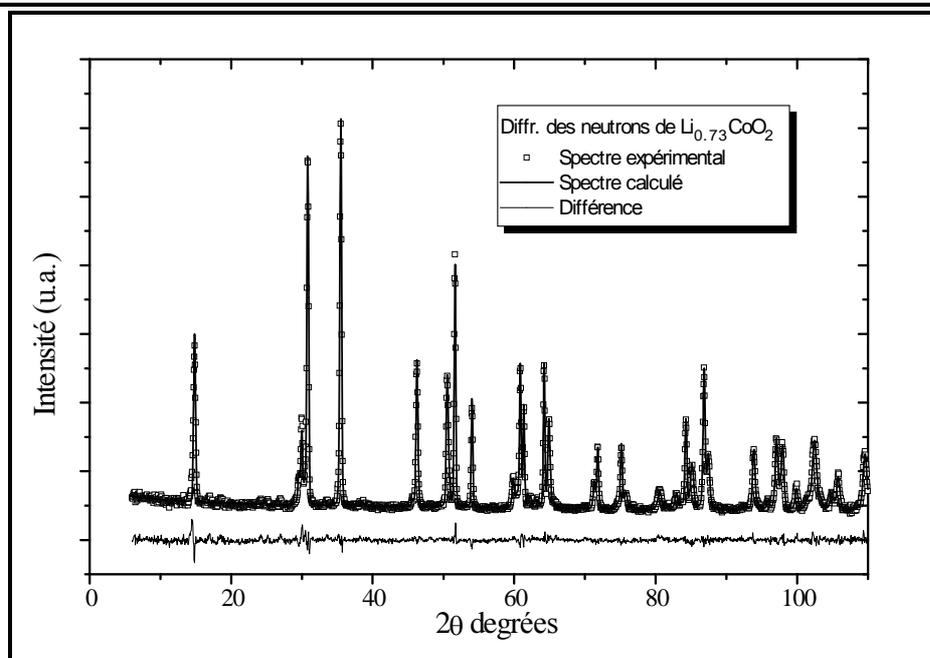


Figure 3.1.18 a). Affinement Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$

Les spectres de diffraction des neutrons des deux échantillons préparés par desintercalation chimique sont présentés sur les figures 3.1.18 a et b, sous la forme du spectre expérimental superposé au spectre calculé et la différence absolue entre les deux spectres.

La liste complète des réflexions, avec leurs indexations, l'intensité calculée et l'intensité expérimentale pour chaque plan, est donnée en annexe B.

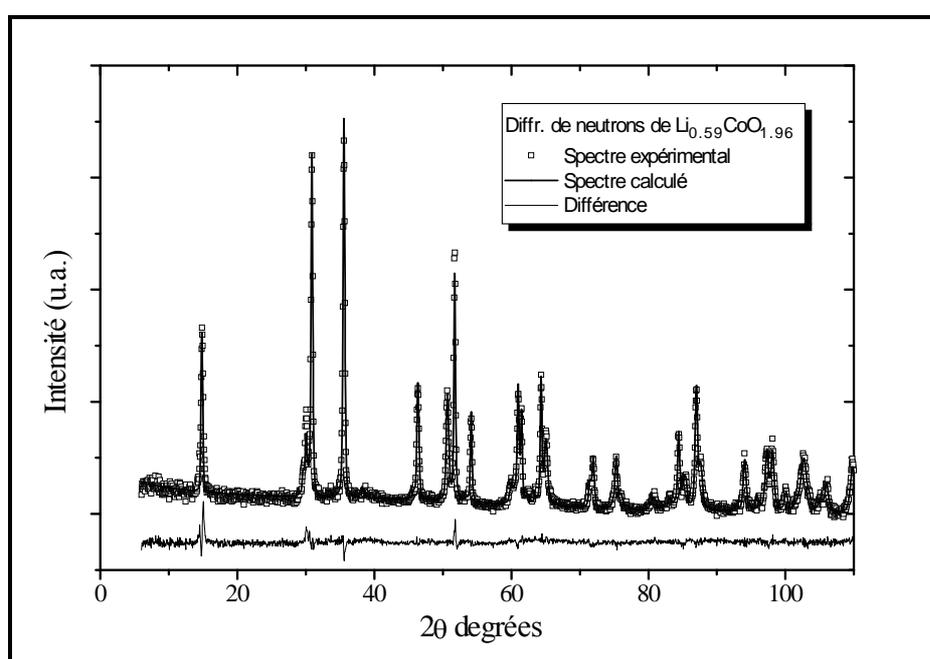


Figure 3.1.18 b). Affinement Rietveld du spectre de diffraction des neutrons du $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$

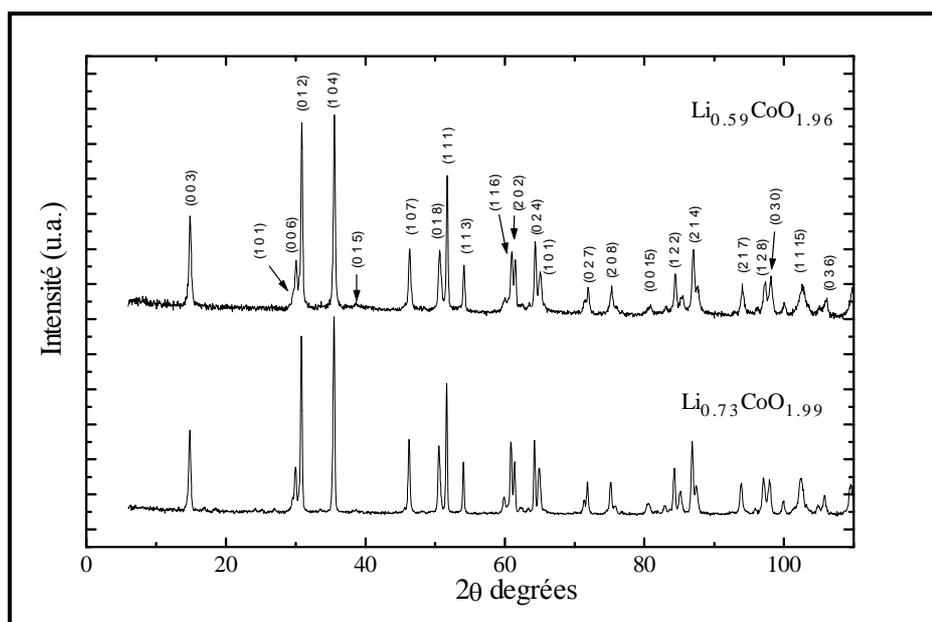


Figure 3.1.19 Spectres comparés de $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$.

Nous avons constaté que l'ordre des ions lithium et cobalt dans les plans (1 1 1) est pratiquement parfaite pour LiCoO_2 . Les octaèdres sont distordus à cause de la modification de la coordonnée des ions oxygène sur l'axe z de la maille vers des valeurs plus petites que 0.25, ce qui fait compresser les octaèdres CoO_6 et éloigner les octaèdres LiO_6 . Nous avons pu vérifier aussi l'hypothèse du déplacement des ions de lithium dans le processus de desintercalation par des « sauts » successifs d'une position octaédrique à l'autre en passant par des environnements tétraédriques [25]. Nous avons démontré l'exactitude de cette hypothèse, par l'existence des ions de lithium qui sont bloqués dans cette position et nous avons calculé les distances interatomiques correspondant à ce nouvel emplacement des ions lithium.

Par rapport à LiCoO_2 les spectres des produits desintercalés ne présentent que des modifications concernant l'intensité des raies, la longueur d'onde de la radiation de neutrons étant plus petite que celle des rayons X, ce qui ne permet pas de mettre en évidence d'une manière très certaine les déplacements des raies en fonction de l'avancement de la desintercalation (voir pour comparaison l'évolution de la raie (0 0 3) sur le spectre de neutrons sur la fig. 3.3.19 et sur le spectre RX sur la fig. 3.20). Par contre, en diffraction de neutrons, sur la même plage de mesure, on peut avoir un plus grand

nombre de réflexions ce qui, statistiquement, augmente la précision des calculs. La diffraction des neutrons nous a permis d'affiner avec moins d'incertitude des valeurs comme les taux de remplissage des certains sites (contenant notamment des atomes légers) ainsi que les facteurs de déplacement isotropique (de température) b_j .

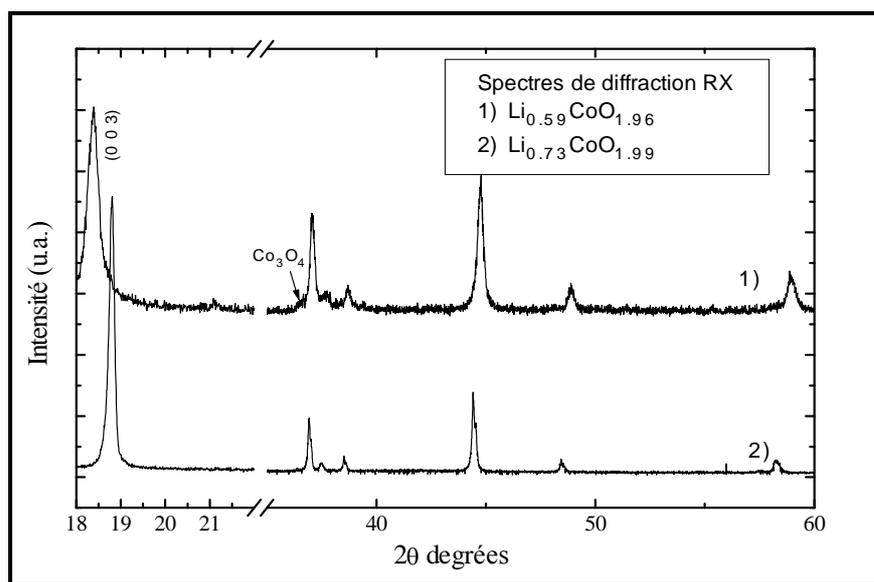


Figure 3.1.20 Détail sur les spectres de diffraction RX de $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$

Dans le tableau 3.5 nous avons noté les principaux paramètres intervenant dans l'affinement (position des atomes dans la maille, facteurs de température, taux d'occupation des sites et longueurs des liaisons) pour les deux échantillons analysés. Nous avons noté par Li(1) les ions de lithium se trouvant dans la position 0 0 0 dans le motif asymétrique de la maille et par Li(2) les ions de lithium se trouvant dans la position du cobalt $0\ 0\ \frac{1}{2}$, donc les ions qui remplacent les ions de cobalt sur leurs sites. On peut observer l'apparition d'un nouveau site contenant du lithium ayant comme coordonnées $\frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\ 0$, noté Li(3) que nous avons mis en évidence sur la base d'une hypothèse faite par H.J. Orman et P.J. Wiseman [25] concernant le déplacement des ions de lithium pendant le processus de desintercalation. En examinant la structure du LiCoO_2 (fig.1.4) on peut s'apercevoir que les ions de lithium, pour se déplacer vers la surface du cristal, doivent se déplacer d'abord dans les sites tétraédriques existant dans la structure et ensuite reprendre la place d'un autre ion de lithium sur le site octaédrique le plus proche (et donc combler une lacune).

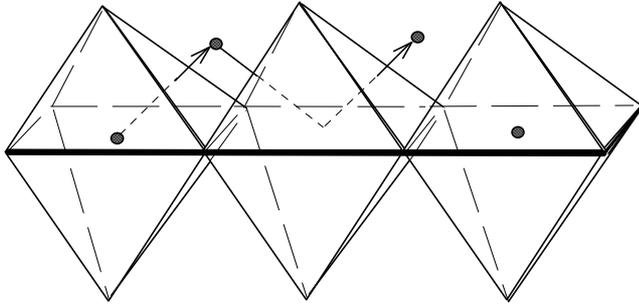


Figure 3.1.21. Migration des ions de lithium dans la structure de Li_xCoO_2 .

♦ $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$, maille hexagonale (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Impuretés: 0.024% Co_3O_4 .

paramètre $a = 2.8097(6) \text{ \AA}$

paramètre $c = 14.2149(0) \text{ \AA}$

volume $V_{\text{maille}} = 97.188 \text{ \AA}^3$

$\chi^2 = 2.079$, facteur $R_{\text{Bragg}} = 2.86$, facteur $R_{\text{F}} = 1.99$.

Position → Atome↓	x	y	z	b (\AA^2)	atomes par motif asym.	dist M- O (\AA)	distorsio n relative (%x 10^2)
Li(1)	0.00	0.00	0.00	1.8482	0.7117	2.1435	38.90
Li(2)	0.00	0.00	0.50	1.8482	0.0194	1.8924	
Li(3)	0.33	0.50	0.00	1.8482	0.0476	1.9835*	359.5
Co(1)	0.00	0.0	0.50	0.1884	0.9817	1.8924	38.90
Co(2)	0.00	0.0	0.00	0.1884	0.0182	2.1435	
O	0.00	0.00	0.23525	0.3597	1.9999		

Tableau T3.1.5 Paramètres structuraux de $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$

♦ $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$, maille hexagonale (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Impuretés: 0.032% Co_3O_4 .

paramètre $a = 2.8077(4) \text{ \AA}$

paramètre $c = 14.2418(4) \text{ \AA}$

volume $V_{\text{maille}} = 97.229 \text{ \AA}^3$

$\chi^2 = 2.236$, facteur $R_{\text{Bragg}} = 6.02$, facteur $R_{\text{F}} = 3.59$.

* - les distances réelles dans le tétraèdre sont: 2.4596 \AA , 2.1757 \AA , 1.8488 \AA , 1.4499 \AA .

Position → Atome↓	x	y	z	b (Å ²)	atomes par motif asym.	dist M- O (Å)	distorsi on relative (%x 10 ²)
Li(1)	0.0	0.0	0.0	2.159	0.5852	2.1515	43.14
Li(2)	0.0	0.0	0.5	2.159	0.0325	1.8875	
Li(3)	0.33	0.5	0.0	2.159	0.0674	1.9877*	355.5
Co(1)	0.0	0.0	0.5	0.304	0.9846	1.8875	43.14
Co(2)	0.0	0.0	0.0	0.304	0.0154	2.1515	
O	0.0	0.0	0.23392	0.397	1.9928		

Tableau T3.1.6 Paramètres structuraux de Li_{0.59}CoO₂

La condition indispensable pour réaliser la diffraction serait qu'il y ait un nombre suffisamment grand d'ions dans cette position et de façon suffisamment ordonnée à longue distance pour produire des réflexions. La diffraction RX ne permet pas d'affiner le taux de remplissage de ce site mais ceci a été réalisable sur les deux échantillons analysés par diffraction des neutrons et par l'affinement des spectres par la méthode de Rietveld. On trouve effectivement dans cette position:

- ♦ 0.0476 ions de lithium par motif asymétrique, soit 0.042 par maille ou 6.5% du lithium total dans Li_{0.73}CoO₂.
- ♦ 0.0674 ions de lithium par motif asymétrique, soit 0.2022 par maille ou 11.4% du lithium total dans Li_{0.59}CoO₂.

La valeur plus grande dans ce dernier est normale puisque le potentiel rédox appliqué sur LiCoO₂ pour arriver à x = 0.59 a été plus grand, donc il a provoqué le déplacement d'un plus grand nombre d'ions lithium. En même temps on peut comparer les taux des ions cobalt qui sont déplacés sur les

* - les distances réelles dans le tétraèdre sont: 2.4621 Å, 2.1784 Å, 1.8539 Å, 1.4562 Å.

sites des ions de lithium avec les résultats obtenus par diffraction RX (figure 3.22).

Les données obtenues par diffraction des neutrons nous suggèrent une variation linéaire et continue du déplacement des ions de Co sur les sites de lithium dans tout le domaine de composition. Le pourcentage de cobalt déplacé évolue de 0.5% dans $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ à 2% dans $\text{Li}_{0.59}\text{CoO}_2$ et tend apparemment vers une valeur de 8% dans $\text{Li}_{0.19}\text{CoO}_2$. Une évolution linéaire serait particulièrement explicable parce que le potentiel redox appliqué (qui produit des déplacements des ions de lithium et, par conséquent, des légers déplacements des ions de cobalt) est linéaire.

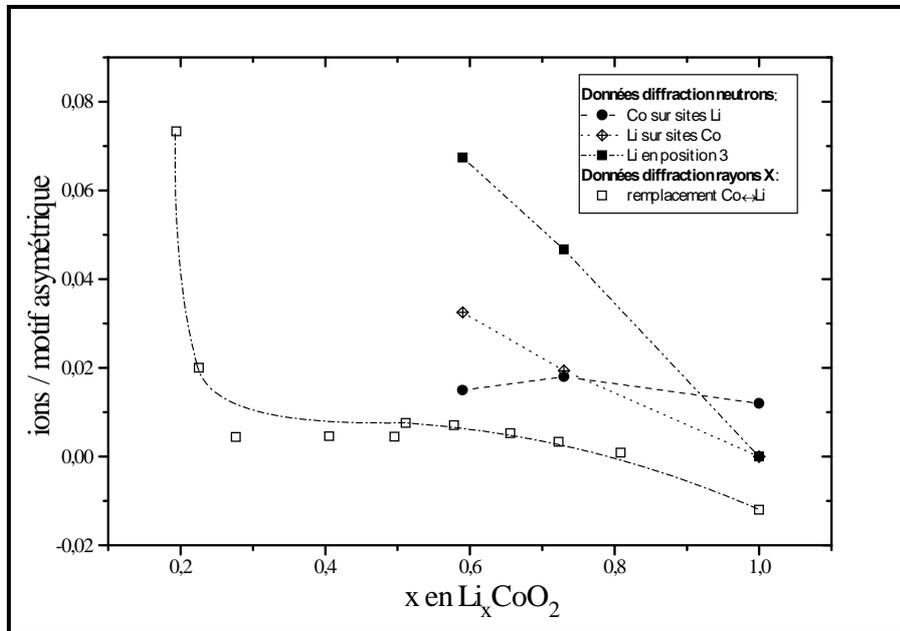


Figure 3.1.22. Le remplacement ionique en Li_xCoO_2 .

Nous allons reporter tous les paramètres structuraux de ces deux échantillons analysés par diffraction de neutrons à l'affinement des spectres de diffraction RX, en essayant d'augmenter la précision des courbes.

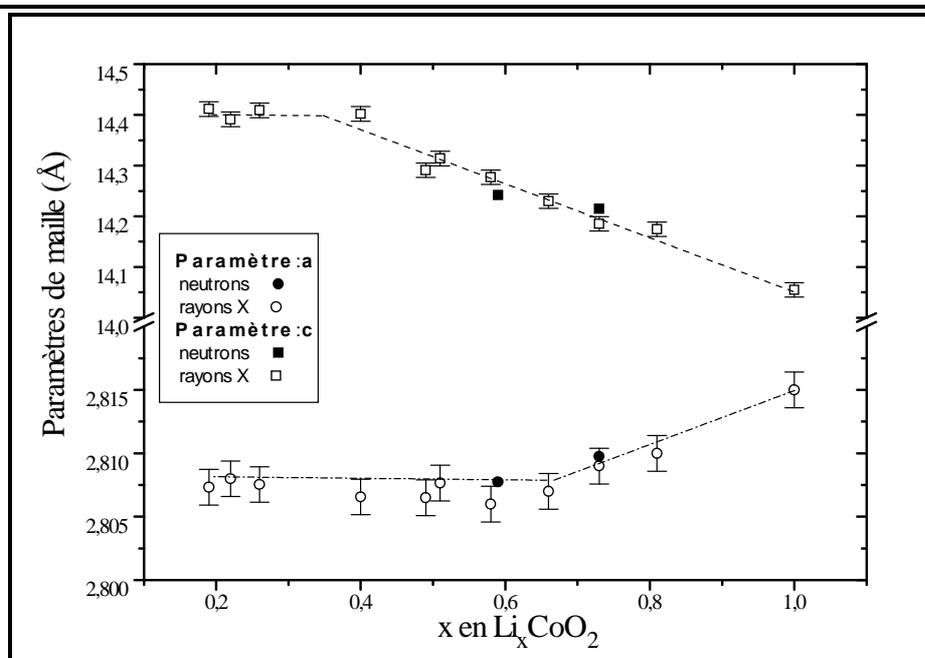


Figure 3.1.23 Variations des paramètres de la maille de Li_xCoO_2 , par diffraction RX et neutrons.

Sur la variation des paramètres de maille, par la superposition des paramètres obtenus par diffraction des neutrons, on obtient la courbe tracée sur la fig. 3.1.23.

En général, les variations des paramètres expliquées en 3.1.1 sont confirmées, c'est à dire la croissance du paramètre c jusqu'à la limite de la décomposition, atteinte en $x = 0.33$ et la décroissance du paramètre a sur le domaine de $x = 1 - 0.66$. La différence entre les données expérimentales, obtenues par diffraction de neutrons et par diffraction RX, ne dépasse pas 5%, ce qui entre dans les limites des erreurs expérimentales.

Les variations des distances interatomiques sont aussi en bonne concordance avec celles obtenues par diffraction RX, néanmoins légèrement inférieures (fig. 3.2.23) sans que la différence (1.4 - 1.5 %) dépasse la limite des erreurs expérimentales.

Leur variation garde un point d'inflexion que nous avons choisi à la base de l'analyse par RX, à $x = 0.67$, donc à un remplissage de 2/3 des sites de lithium.

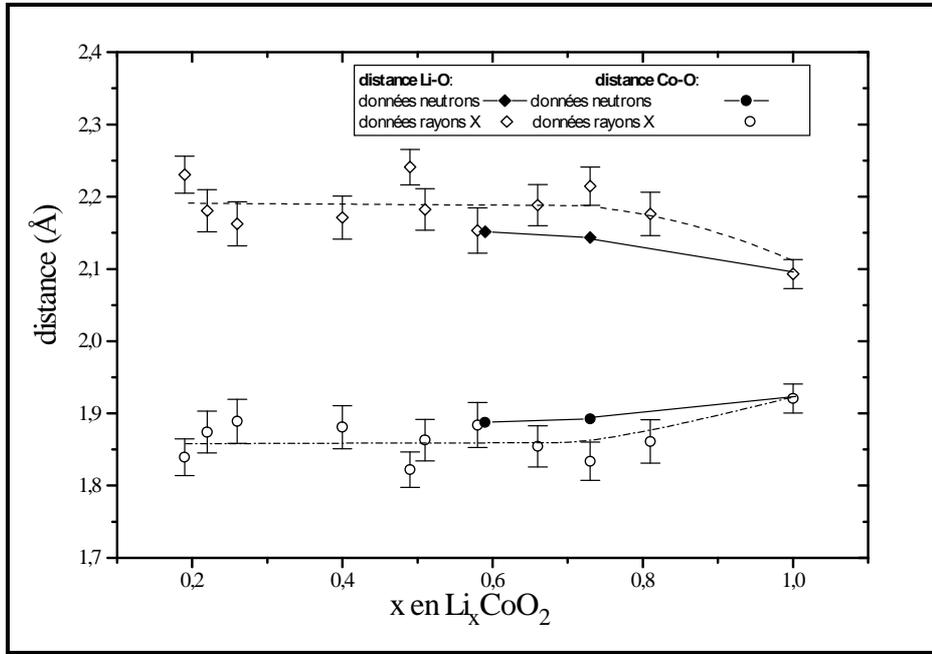


Figure 3.2.23 Variations des distances dans la maille de Li_xCoO_2 , par diffraction RX et neutrons.

Comme nous l'avons déjà dit, l'attraction électrostatique dans Li_xCoO_2 entre Co^{4+} - O^{2-} et la répulsion O^{2-} - O^{2-} entre les couches $(\text{CoO}_6)_n$ produisent la distorsion des octaèdres CoO_6 par l'approche des ions O_2 - O_4 et l'éloignement des ions O_1 - O_3 (fig.3.1.24).

Il s'avère donc intéressant d'analyser la distorsion des octaèdres CoO_6 et LiO_6 (fig. 3.1.25) par rapport aux résultats obtenus par diffraction RX.

La diffraction de rayons X ne nous a pas permis d'affiner avec suffisamment de précision ce paramètre parce que dans le calcul sont impliqués les ions O^{2-} , qui sont trop légers; ceci nous donne une erreur importante (d'environ 10-12 %).

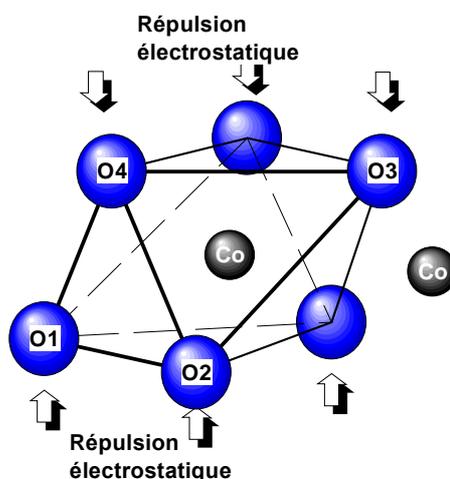


Figure 3.1.24 Distorsion des octaèdres CoO_6

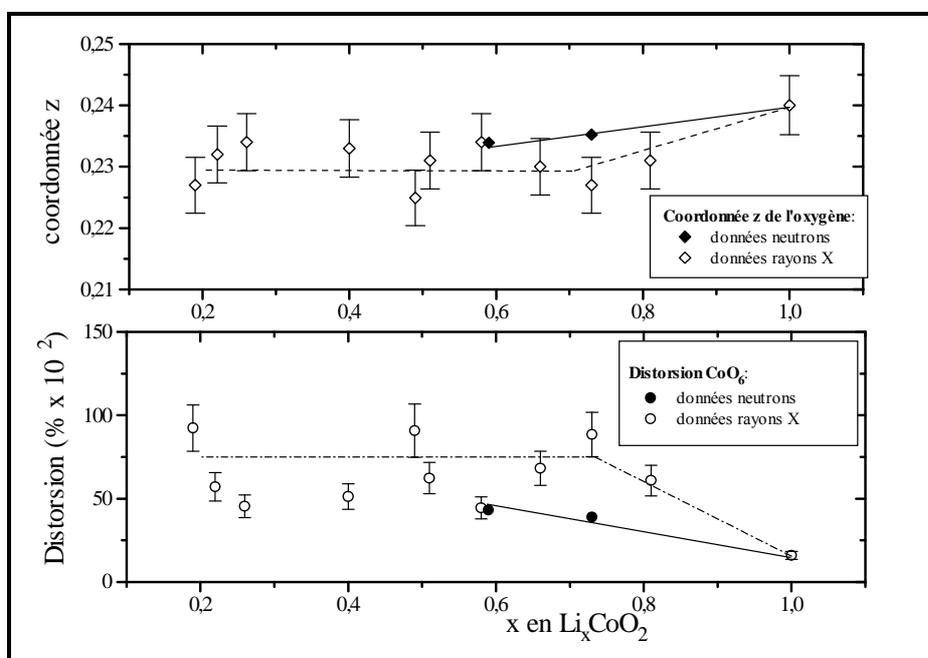


Figure 3.1.25. Déplacement de la position de l'oxygène dans la maille et la distorsion associée.

L'analyse des deux échantillons par diffraction des neutrons nous montre une évolution continue de la distorsion. On peut supposer que cette évolution va continuer jusqu'à $x = 0.33$ et au-delà restera constante, parce que l'élongation du paramètre c ne continue plus pour des valeurs de x plus petites.

En conclusion à ce sous-chapitre, l'affinement Rietveld des échantillons analysés par diffraction de neutrons nous a fourni des informations qui ont

confirmé les évolutions et les tendances prévues par diffraction de rayons X et, dans certains cas, ont apporté une précision supplémentaire.

3.1.4 ANALYSE DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE Li_xCoO_2 .

Il subsiste encore deux questions relatives à Li_xCoO_2 :

- 1) la charge positive est-elle entièrement localisée sur les ions de cobalt ou il y a constamment un transfert vers l'oxygène ?
- 2) quelles sont les propriétés du sous-réseau des ions de cobalt relatifs au passage d'un diamagnétisme du Co^{3+} au paramagnétisme de Co^{4+} .

Nous avons essayé de répondre à ces questions en analysant du point de vue magnétique, deux échantillons de LiCoO_2 , désintercalés chimiquement. Le premier, correspondant à la valeur de $x= 0.69$, a été préparé par la réaction avec le brome, conformément à la méthode décrite en 2.1 et 3.1.1. Le deuxième, correspondant au taux de lithium de 0.485, a été préparé par la réaction avec le chlore. Un échantillon de LiCoO_2 , complètement exempt de Co_3O_4 , a été préparé et mesuré de point de vue magnétique, pour comparer avec les deux échantillons désintercalés.

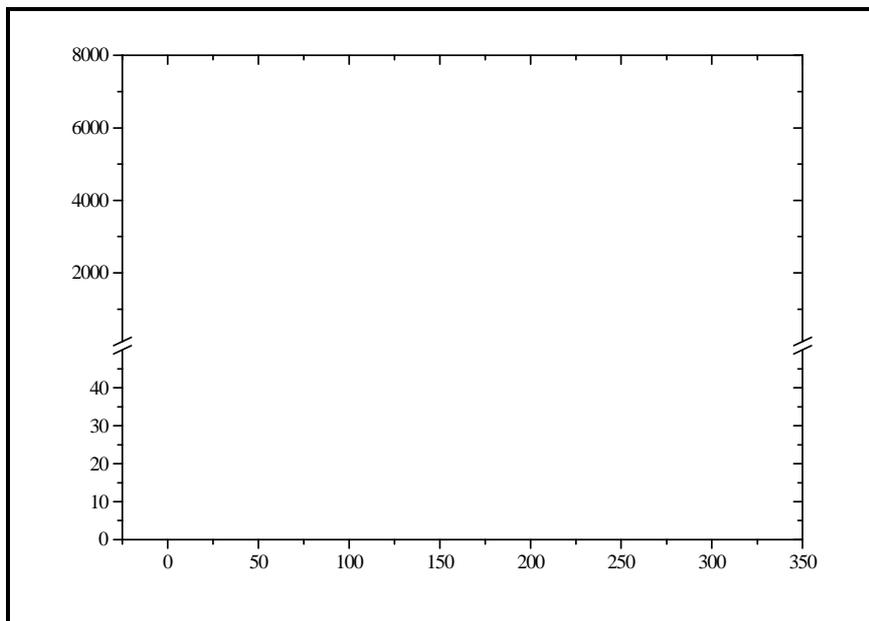


Figure 3.1.26
Variation de la
susceptibilité
magnétique molaire
en fonction de
température pour
 LiCoO_2 et Li_xCoO_2 .

Sur la figure 3.1.25 nous avons tracé les variations de la susceptibilité molaire en fonction de la température. LiCoO_2 manifeste un très faible paramagnétisme, pratiquement indépendant de la température, que nous avons attribué au paramagnétisme de van Vleck pour l'ion Co^{3+} en état « bas-spin ». Des différences importantes sont enregistrées dans les valeurs des susceptibilités des composés desintercalés, dues à l'apparition, dans le système, de l'ion paramagnétique Co^{4+} . Nous n'avons pas constaté d'anomalies dans le comportement magnétique des composés desintercalés. Un changement anomal dans la variation de la susceptibilité massique en fonction de la température a été rapporté par S. Kikkawa, [15], en analysant un échantillon de $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$.

Prenant en considération les observations que nous avons faites sur la décomposition du Li_xCoO_2 , on peut supposer que toute présence des microcristaux du Co_3O_4 , ferromagnétique, peut produire des anomalies dans le comportement magnétique.

Sur la figure 3.1.26 nous avons représenté les variations du $1/\chi$ en fonction de la température.

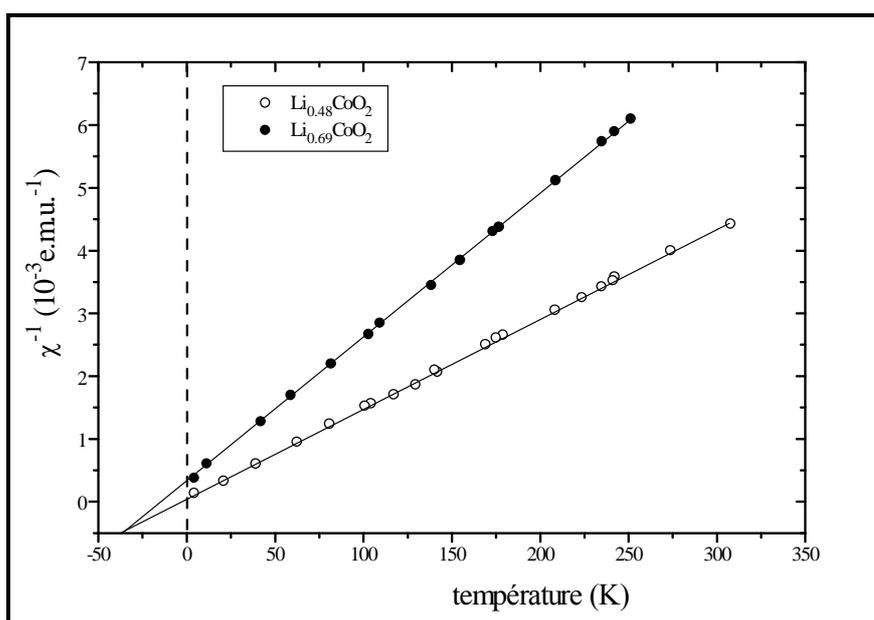


Figure 3.1.27. L'inverse de la susceptibilité magnétique du Li_xCoO_2 en fonction de la température.

Nous constatons que les valeurs s'encadrent sur des droites qui correspondent à une loi de Curie-Weiss: $\chi = C/(T-\Theta)$ dont les constantes et les valeurs des moments magnétiques effectifs sont:

$$x= 0.69 \quad C= 1 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-8} \quad \Theta= -32 \text{ K} \quad \mu_{\text{eff}}= 0.566 \text{ (magnétons Bohr)}$$

$$x= 0.48 \quad C= 2 \cdot 10^{-5} \pm 7 \cdot 10^{-8} \quad \Theta= -32 \text{ K} \quad \mu_{\text{eff}}= 0.739 \text{ (magnétons Bohr)}$$

Les valeurs du moment magnétique effectif nous indiquent que les ions Co^{4+} ($3d^5$) se trouvent dans l'état « bas-spin ». Les valeurs théoriques, dans cette hypothèse, sont: $\mu_{\text{calculé}}$ égal à 0.891 pour $x= 0.485$ et $\mu_{\text{calculé}}$ égal à 0.542 pour $x= 0.69$. Les différences qui apparaissent sont dues notamment à la perte d'oxygène enregistrée, qui conduit à l'existence des ions Co^{3+} à l'intérieur de la structure.

Une loi de Curie-Weiss est explicable pour des composés de ce type, dans lesquels les interactions entre les centres paramagnétiques sont fortes.

3.1.5. ANALYSE ELECTROCHIMIQUE.

L'analyse électrochimique des matériaux synthétisés s'impose par la nécessité, d'abord de tester les propriétés cathodiques des matériaux et ensuite de confirmer ou d'infirmer les observations faites précédemment sur les transformations des structures pendant l'intercalation-désintercalation. Notre raisonnement sera basé surtout sur l'étude des courbes dites « à l'équilibre » (enregistrées en mode C, selon la procédure expérimentale décrite en chap. II). Ainsi on évite toute interférence produite par la mauvaise conductivité électronique des matériaux, conduisant à l'apparition des surtensions.

Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant comme solvant le carbonate de propylène et comme sel de fond le perchlorate de lithium.

L'étude des courbes de charge-décharge simple et de cyclages présente seulement un intérêt technique, montrant les capacités des matériaux analysés dans des conditions proches d'une exploitation normale, dans une

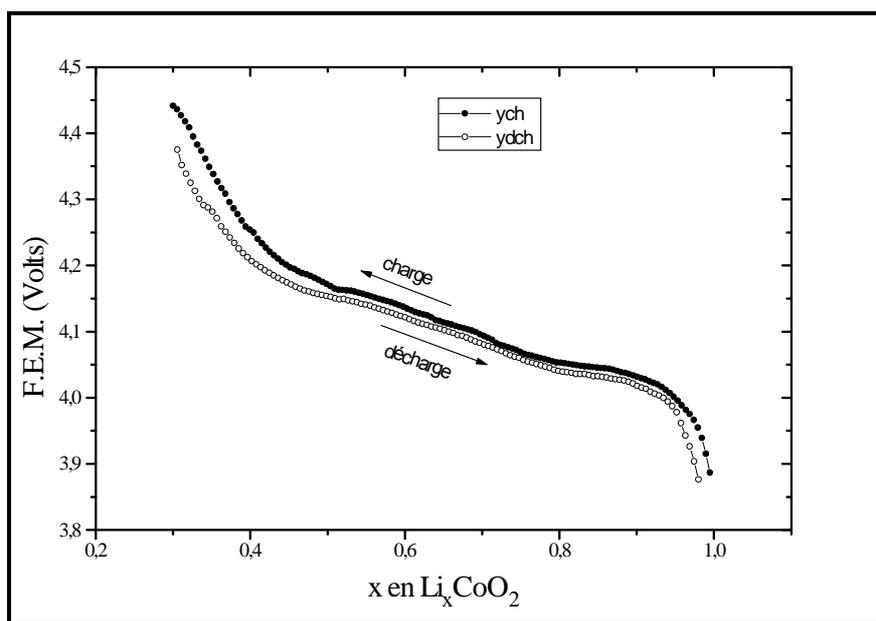
pile électrochimique commerciale. Plusieurs exemples des courbes de charge-décharge simple et des cyclages seront donnés dans l'annexe C.

Examinons d'abord les courbes de charge-décharge à l'équilibre de LiCoO_2 , représentées sur la figure 3.1.28. L'allure générale des deux courbes est la même et l'on remarque un plateau large autour de $x \approx 0.8-0.85$, suivi d'un autre entre $x \approx 0.5 - 0.58$.

Comme il a été démontré au chap.I, le maximum d'informations structurales concernant l'intercalation dans un réseau-hôte peut être obtenu en analysant la dérivée $-dx/dV$ en fonction de x ou en fonction de V . En général, tout domaine biphasique (respectivement un plateau dans la courbe V =fonction de x), apparaît sous la forme d'un pic dans ces deux courbes, qu'il s'agisse de deux structures différentes qui coexistent ou d'une solution solide qui évolue autour d'un point de réorganisation d'un des sous-réseaux intercalé-intercalant.

Sur la figure 3.1.29 nous avons tracé les deux dérivées, de la courbe de charge, respectivement décharge à l'équilibre de LiCoO_2 . Un lissage des courbes par transformée de Fourier a été appliquée pour mieux mettre en évidence les pics.

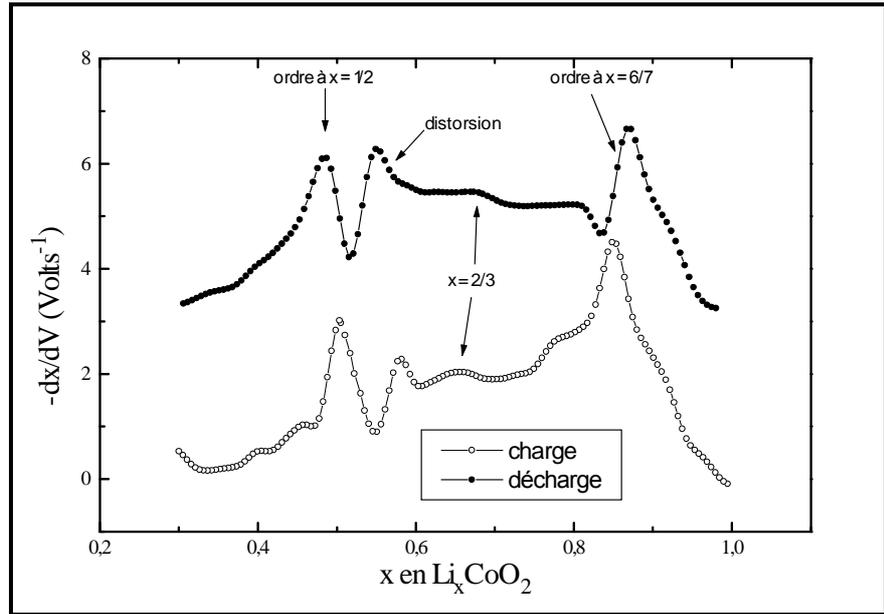
Figure 3.1.28. Charge-décharge à l'équilibre de LiCoO_2



Les deux courbes nous offrent les mêmes indications:

✧ dans le domaine correspondant à $x \approx 0.6 - 0.45$ on peut remarquer l'existence de deux pics, le premier à $x \approx 0.5$ (correspondant à 1/2 des sites de lithium remplis) et le deuxième pic à $x \approx 0.55-0.58$.

Figure 3.1.29.
Dérivées des courbes de charge-décharge à l'équilibre de LiCoO_2 . (la dérivée de la courbe de décharge est décalée sur l'axe y de 3 unités).



Un autre pic, très net, peut être observé autour de $x = 0.85$ et également deux autres pics, beaucoup moins évidents, à $x \approx 0.65-0.67$ et $x \approx 0.4$. L'attribution de ces pics soulève le problème des transitions de phases pendant l'intercalation-desintercalation électrochimique du lithium dans Li_xCoO_2 , qui reste encore un problème ouvert aux discussions.

Les deux pics à $x = 0.52$ et 0.58 ont été observés par J.N. Reimers et J.R. Dahn (1992) et ils ont été attribués, le premier à une transition ordre-désordre dans le sous-réseau du Li^+ autour de la valeur $x=0.5$ qui correspond à un demi-remplissage des sites et, le deuxième, à une distorsion monoclinique de la maille hexagonale de LiCoO_2 en $x=0.58-0.6$. La première hypothèse a été confirmée par des diffractions de rayons X « in-situ » qui ont présenté un élargissement des raies susceptible d'être considéré comme un dédoublement de la maille à $x = 0.5$. L'existence d'une distorsion monoclinique autour de $x = 0.58$ n'a pas été démontrée clairement. Le pic à $x \approx 0.85$ n'a pas été expliqué.

Une autre étude (T. Ohzuku et A. Ueda, 1994) a confirmé par diffraction RX l'existence de plusieurs domaines diphasés sur lesquels se produit une légère distorsion monoclinique de la maille: un premier domaine à $x \approx 0.56-0.59$, un

deuxième à $x= 0.5$ (accompagnant la transition ordre-désordre) et un troisième, très étroit, à $x= 0.4$.

La présence très nette ou moins nette des deux pics ($x=0.5$ et $x= 0.58$) sert d'indication quant à la pureté des échantillons de LiCoO_2 : la présence de légères quantités de nickel produit la diminution de l'intensité de ces pics.

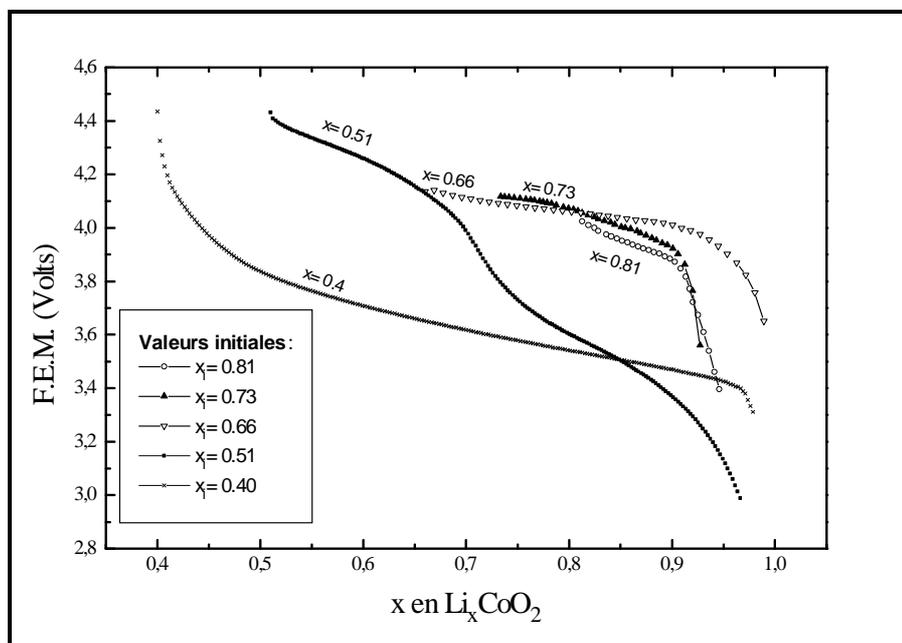
Nous n'avons pas eu confirmation effective de l'apparition d'une distorsion monoclinique sur des échantillons desintercalés chimiquement. Les spectres de diffraction RX (pour $x= 0.5$ et 0.58) et de neutrons ($x= 0.59$) n'ont pas présenté de dédoublement de raies qui puissent montrer l'existence des distorsions. Nous avons remarqué une seule et très légère distorsion de la maille pour $x= 0.4$, correspondant seulement à une modification de l'angle de 120° dans la maille à une valeur de 119.2° . Selon nos observations, la thermodynamique du processus de desintercalation chimique semble être radicalement différente de celle du processus électrochimique.

En ce qui concerne le processus électrochimique d'intercalation-desintercalation, nous pouvons effectivement confirmer, sur des courbes de charge-décharge électrochimique, l'existence de deux régions biphasées à $x= 0.5$ et $x= 0.58$ sans pouvoir préciser si la transition ordre-désordre dans le sous-réseau de Li^+ à $x=1/2$ est accompagnée d'une distorsion. L'existence d'une région biphasée à $x= 0.58$ ne peut, effectivement, être expliquée que par la distorsion observée par l'équipe japonaise (T. Ohzuku et A. Ueda).

✧ l'existence d'un pic autour de $x \approx 0.85$, que nous pouvons remarquer sur les courbes tracées sur la figure 3.1.27, semble être déterminée par la valeur critique de $x= 6/7$. Cette valeur apparaît constamment dans l'intercalation du lithium dans des calcogénures de type TiS_2 . Vers $x=0.4$ on peut remarquer un très petit pic qui est, comme nous l'avons constaté sur les spectres RX, provoqué par l'existence d'une distorsion de la maille.

Les échantillons desintercalés chimiquement de Li_xCoO_2 ont été soumis aux tests électrochimiques selon la procédure décrite en chapitre II. Les courbes de première décharge ont été tracées pour certains composés sur la figure 3.1.30.

Figure 3.1.30.
Première décharge
(entre x et 1) des
composés
desintercalés
chimiquement.



On peut constater, sur les courbes de décharge les plus représentatives qui ont été tracées ci-dessus, que les meilleures propriétés de cathode semblent être données par des composés desintercalés entre $0.5 < x < 0.81$.

L'explication réside dans le fait que les propriétés de conduction ionique et électronique qui sont induites par la désintercalation partielle du lithium à des valeurs de $x < 0.8$ dans Li_xCoO_2 attribuent aux matériaux desintercalés ce meilleur comportement dans une pile électrochimique. Nous pouvons remarquer qu'aux valeurs qui s'approchent de $x=0.4$ correspondent des courbes de première décharge qui changent complètement d'allure: une chute rapide de la tension entre $x= 0.4-0.5$, de 4.4 à 3.8 V environ, suivie d'une région de légère diminution de la tension entre $x= 0.5$ et 0.97.

Examinons maintenant la courbe de première décharge de $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$, représentée sur la figure 3.1.31. La dérivée $-dx/dV$ dans ce cas nous confirme les observations faites sur les courbes de charge-décharge de LiCoO_2 , c'est à dire l'existence d'un pic assez large centré sur $x= 0.58$. La largeur des pics est due à la mauvaise cristallinité du matériau, à la suite de la désintercalation chimique qui provoque des désordres et un espacement dans l'empilement des couches $(\text{CoO}_6)_n$.

Sur la figure 3.1.32 et 3.1.33 nous avons tracé les courbes de charge à l'équilibre des composés desintercalés, après les avoir déchargés à $x= 1$.

Concernant les propriétés cathodiques des matériaux desintercalés on peut faire la même remarque: les composés desintercalés chimiquement environ

entre $0.5 < x < 0.8$ ont par la suite des meilleures qualités électrochimiques, probablement à cause des lacunes induites dans leurs réseaux, qui modifient la conduction ionique et électronique.

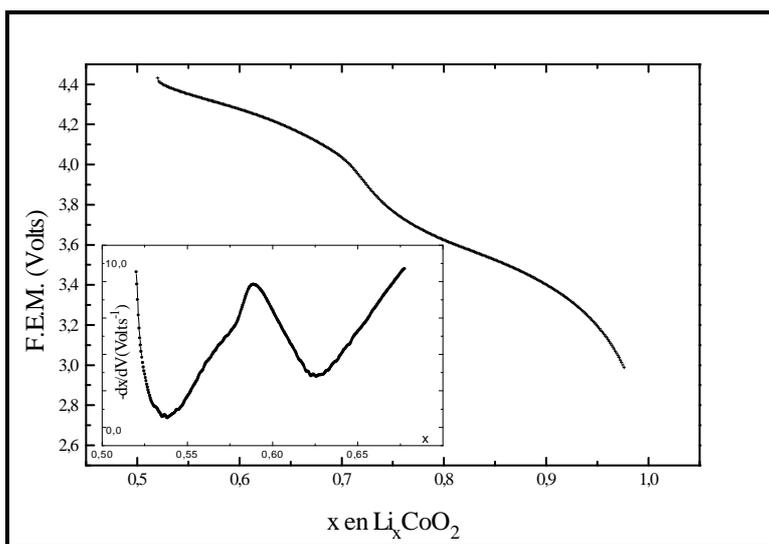


Figure 3.1.31
Courbe de 1-ère
décharge de
 $\text{Li}_{0.51}\text{CoO}_2$ et la
dérivée $-dx/dV$.

Une autre raison peut être la destruction relative de l'ordre à longue distance (manifestée sur les spectres de diffraction RX par l'élargissement des raies). Il a été en effet démontré (voir chap.II) sur des échantillons de TiS_2 cristallin et amorphe, que les propriétés cathodiques à l'état moins organisé sont meilleures.

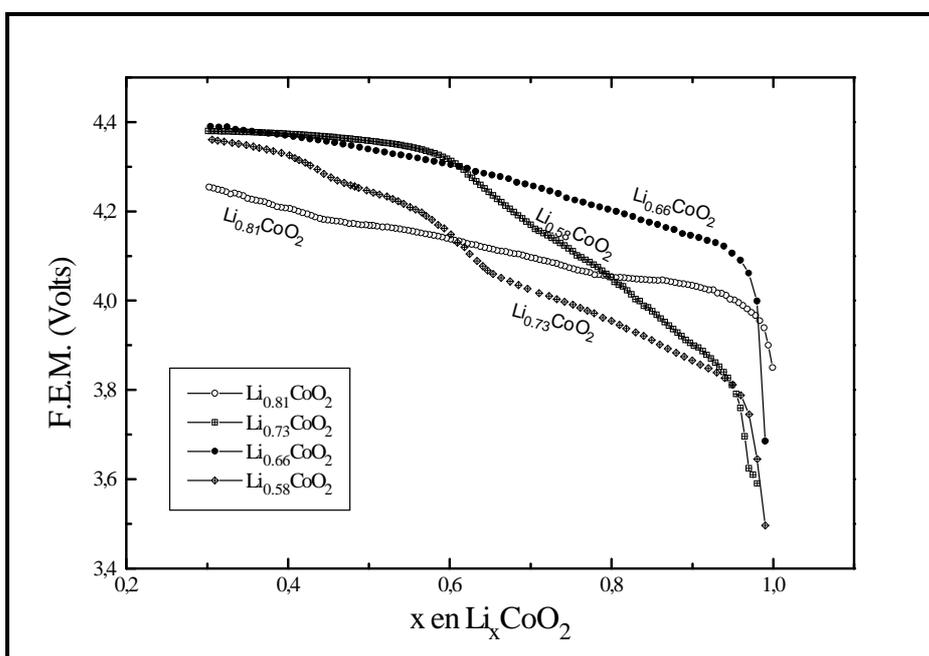
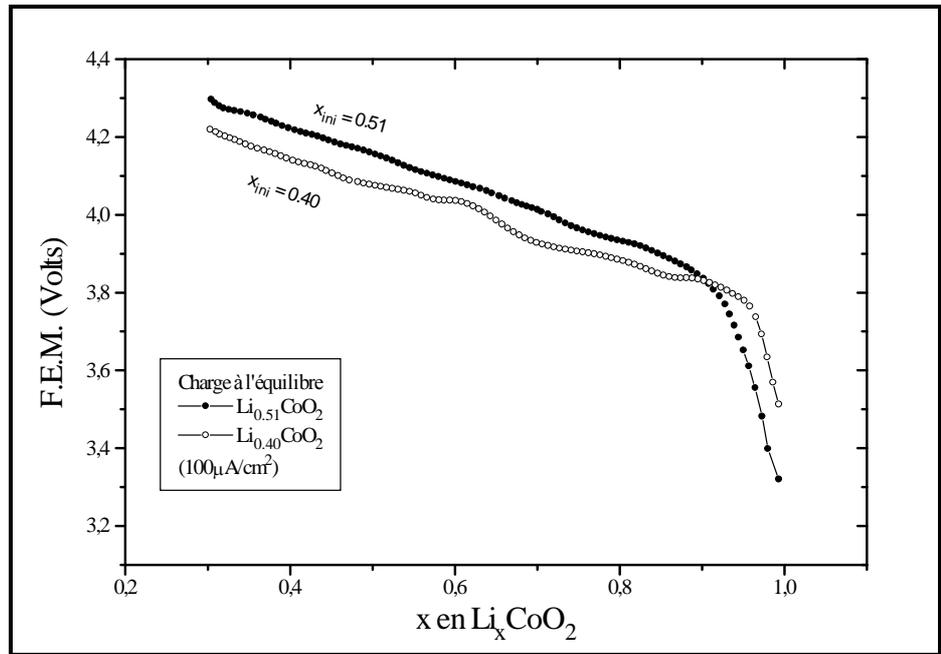


Figure 3.1.32.
Courbes de
charge à
l'équilibre des
composés
désintercalés
(déchargés en
préalable à $x=1$)

Figure 3.1.33.
 Courbes de charge à l'équilibre des composés desintercalés (déchargés en préalable à $x=1$).



Pour des taux de désintercalation plus élevés ($x < 0.5$) nous avons constaté une légère dégradation des composés, qui conduit à des tensions de charge-décharge moins élevées (fig. 3.1.33).

Examinons quelques courbes de $-dx/dV$ (tracées sur les figures 3.1.34). Contrairement à la première décharge des composés desintercalés, les informations les plus claires sur les charges-décharges à l'équilibre sont obtenues sur des échantillons qui ont été préalablement fortement desintercalés.

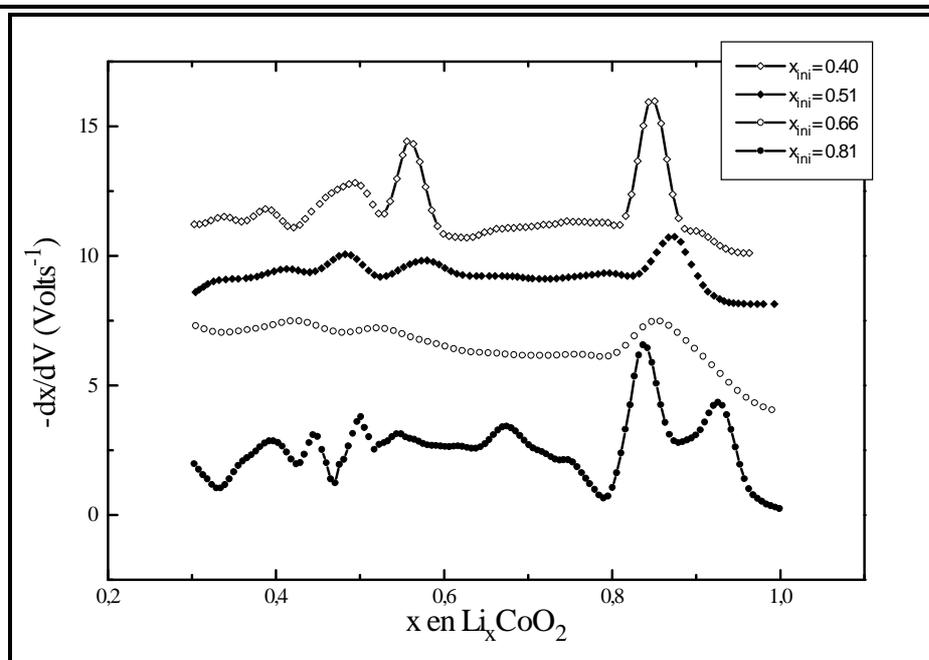


Figure 3.1.34. Dérivées des courbes de charge à l'équilibre des composés desintercalés.

(Les courbes sont décalées sur l'axe y de, respectivement, 0, 6, 8 et 10 unités).

Essentiellement, les points importants des courbes $-dx/dV$ trouvés en LiCoO_2 pur sont retrouvés aussi sur les échantillons desintercalés et préalablement déchargés. On observe notamment le pic à $x \approx 0.85$, très évident sur la courbe de $\text{Li}_{0.81}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$. Dans le cas du $\text{Li}_{0.66}\text{CoO}_2$, comme nous l'avons déjà dit, la cristallinité de l'échantillon, réduite par desintercalation chimique, rend les pics moins nets sur la courbe $-dx/dV$.

Un dernier point de discussion sur les spectres de potentiel électrochimique des échantillons desintercalés (charges-décharge à l'équilibre): la conductivité ionique et la constante de diffusion des ions de lithium dans les matériaux peuvent être déterminées par la méthode des impulsions de courant et par la chronoampérométrie des courants ioniques qui résultent (voir chap. II).

La méthode que nous avons utilisée pour l'étude des charges-décharges à l'équilibre permet d'avoir une image plutôt qualitative sur la diffusion des ions de lithium dans les structures concernées, par la représentation graphique de la « tension transitoire » (la diminution progressive de la F.E.M. de la cellule après la coupure du courant) en fonction du temps ou de la racine carrée du temps. Conformément à l'équation II-8, la chute de la tension aux bornes de la cellule en circuit ouvert, après un impulsion de courant, est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du temps: $\Delta V = ct \cdot (D_i \cdot t)^{-1/2}$. Sur la figure 3.1.35 a)

et b) nous avons tracé les « tensions transitoires » en fonction du temps (figure a) et en fonction du $1/\sqrt{t}$ (figure b) pour des valeurs de x égales à 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 et 0.5.

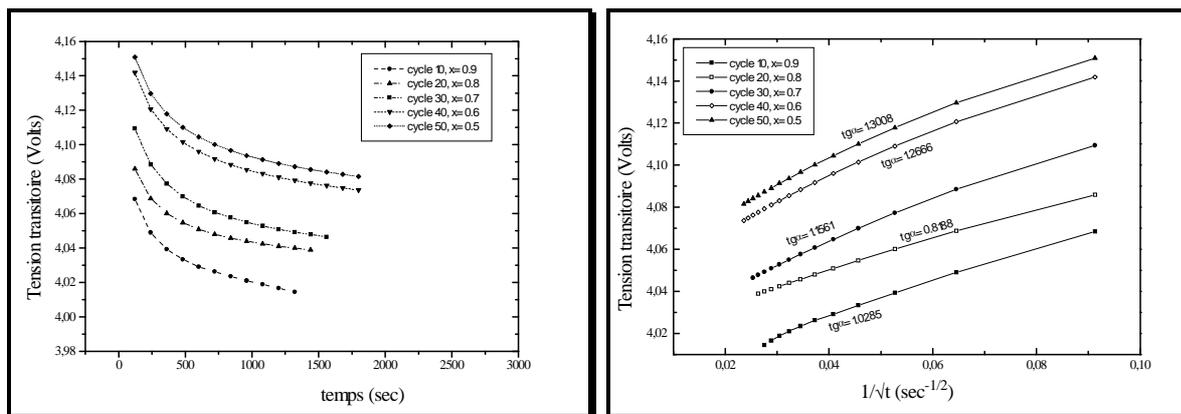


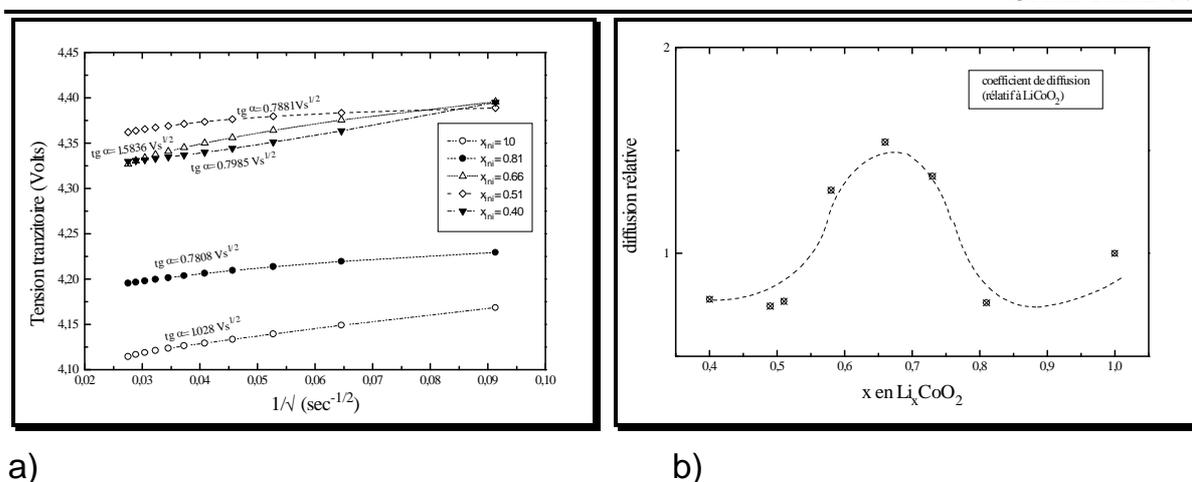
Figure 3.1.35. a) Chute de tension après la coupure du courant pendant une mesure à l'équilibre de LiCoO_2 .

b). La tension transitoire fonction de $1/\sqrt{t}$ pendant la charge (entre $x=0.9-0.5$) à l'équilibre de LiCoO_2

Par le calcul de la tangente des droites ainsi obtenues, en faisant leur rapport, nous pouvons obtenir une évolution relative du coefficient de diffusion.

Les variations sont petites et peu significatives (les droites sont presque parallèles). Une augmentation de la diffusion ionique est visible au-delà de $x=0.8$.

Les courbes tracées sur la figure 3.1.36, représentant la tension transitoire en fonction de $1/\sqrt{t}$ pendant le 40-ème cycle de la charge à l'équilibre (à $x= 0.4$) de certains composés desintercalés, nous permettent d'affirmer que le processus de desintercalation induit des modifications permanentes dans la structure de LiCoO_2 , ce qui se traduit par des valeurs plus petites de la tension transitoire (donc des valeurs plus faibles des surtensions) et, sur le domaine $0.5 < x < 0.66$ par des diffusions ioniques plus rapides, manifestées par les pentes plus accentuées des courbes.



a) Tension transitoire en fonction de $1/\sqrt{t}$, pour les composés desintercalés.

b) Variation du coefficient de diffusion du lithium dans les matériaux desintercalés (relative à LiCoO_2).

On peut donc conclure que, sur un domaine limité, la desintercalation chimique facilite le déplacement des ions de lithium dans la structure de LiCoO_2 . Ce processus dépend beaucoup de la structure du matériau soumis à la desintercalation, comme on va pouvoir l'observer dans le chap. 3.2 et 3.3. La desintercalation chimique, si elle ne dépasse pas une limite (ici $x \approx 0.5$) offre l'avantage de préparer les matériaux à mieux supporter les réactions électrochimiques, en les rendant plus conducteurs et plus aptes à former un réseau lacunaire.

A la fin de ce sous-chapitre nous allons présenter les observations que nous avons faites lors de l'essai de plusieurs sels de fond (LiClO_4 , LiBF_4 et LiCF_3COO en solution 1M de carbonate de propylène). Les courbes de charge-décharge de LiCoO_2 ont pris des allures très différentes (figure 3.1.37), ce qui nous a conduit à penser qu'entre le sel de fond et les électrodes et/ou le solvant, se produisent des réactions qui exercent une forte influence sur les propriétés électrochimiques des composés. Nous avons testé un nouveau sel de fond, le trifluoroacétate de lithium CF_3COOLi , qui s'est avéré, comme un composé stable dans le domaine entre 0 et +5V (par rapport au lithium, environ -3 – +2 par rapport à l'hydrogène). Par une analyse de voltamétrie cyclique sur deux solutions 1M de LiClO_4 respectivement LiCF_3COO nous avons pu montrer la résistance plus grande à la réduction (donc la stabilité du côté de l'électrode Li) par rapport à LiClO_4 .

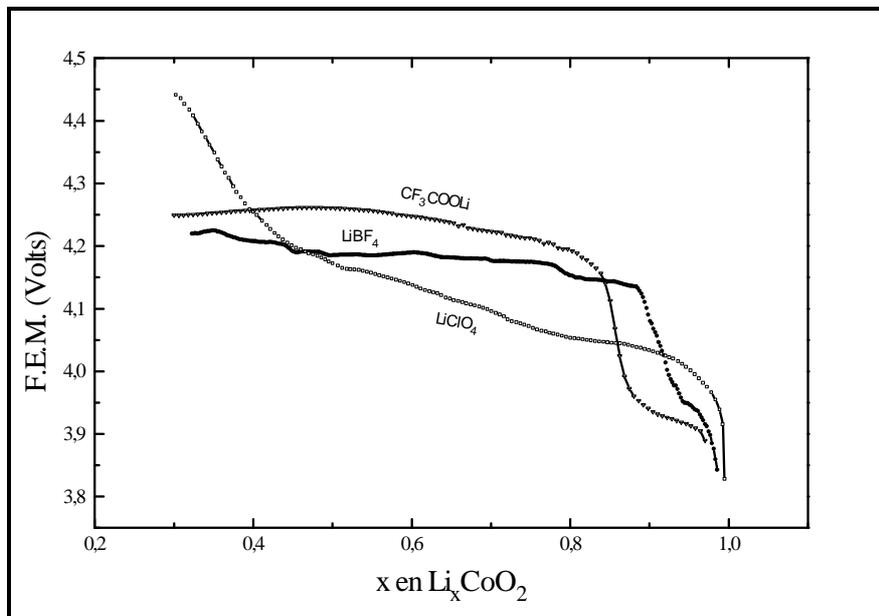


Figure 3.1.37.
 Courbes de charge d'une pile $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ aux différents électrolytes.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 3.1

- [1]. J.J. AUBORN and Y.L.BARBERIO; Lithium Intercalation Cells Without Metallic Lithium; *Electrochemical Science and Technology*, Vol. 134, No. 3, pg. 638, (1987).
- [2]. C. DELMAS, G. LE FLEM, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER; Etude Comparative des Propriétés Magnétiques des Oxydes Lamellaires $ACrO_2$ (A=Li, Na, K); *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 39, pg. 55-57, (1978).
- [3]. C.DELMAS, J.J.BRACONNIER and P.HAGENMULLER; A New Variety of $LiCoO_2$ With an Unusual Oxygen Packing Obtained by Exchange Reaction; *Mat. Res. Bull*, vol. 17, pg. 117-123, (1982).
- [4]. C.DELMAS, C.FOUASSIER and P.HAGENMULLER; Structural Classification and Properties of the Layered Oxides; *Physica*, vol. 99B, pg. 81-85, (1980).
- [5]. P.R. ELLISTON & co.; Magnetic and Optical Study of $NaCrO_2$; *Phys. Chem. Solids*, vol.36, pg.877-881, (1975).
- [6]. J.M. FERNANDEZ-RODRIGUEZ, L. HERNAN, J. MORALES and J.L. TIRADO; Low-Temperature transformation of $LiCoO_2$ and $HCoO_2$; *Mat. Res. Bull*, vol. 23, pg. 899-904, (1988).
- [7]. M.J.GESELBRACHT and A.STACY; Local Environment and Lithium Ion Mobility: Interferences from Structure, Physical Properties and NMR; *J.Phys.Chem.* ,vol. 97, pg. 7102-7107, (1993).
- [8]. J.B. GOODENOUGH, K. MIZUSHIMA and T. TAKEDA; Solid-Solution Oxides for storage-Battery Electrodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 19, supplement 19-3, pg. 305-313, (1980).
- [9]. F.M.F.de GROOT and co.; Oxygen 1s and Cobalt 2p x-ray Absorption of Cobalt Oxides; *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 5, pg. 2277-2288, (1993).
- [10]. R.J.GUMMOW and M.M.THACKERAY; Structure and Electrochemistry of Lithium Cobalt Oxide Synthesised at 400°C; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 27, pg. 327-337, (1992).
- [11]. R.J.GUMMOW, D.C.LILES, and M.M.THACKERAY; A Reinvestigation of the Structures of Lithium-Cobalt Oxides With Neutron-Diffraction Data; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 28, pg. 1177-1184, (1993).

- [12]. R.J.GUMMOW and M.M.THACKERAY; Characterization of $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ Electrodes for Rechargeable Lithium Cells; *J.Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 12, (1993).
- [13]. A.HONDERS and co.; The Thermodynamic and Thermoelectric Properties of Li_xTiS_2 and Li_xCoO_2 ; *Solid State Ionics*, vol. 14, pg. 205-216, (1984).
- [14]. W.B.JOHNSON and W.L.WORRELL; Lithium and Sodium Intercalated Dichalcogenides: Properties and Electrode Applications; *Synthetic Metals*, vol. 4, pg. 225-248, (1982).
- [15]. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI; Deintercalated NaCoO_2 and LiCoO_2 ; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 62, pg. 35-39, (1986).
- [16]. J.P. KEMP and P.A. COX; Electronic structure of LiCoO_2 and Related Materials; Photoemission Studies; *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, pg. 9653-9667, (1990).
- [17]. J.P.KEMP and P.A.COX; Surface Composition and Oxidation of the Layered Oxides AMoO_2 ; *J.Phys. Chem. Solids*, Vol. 51, No. 6, pg. 575-579, (1990).
- [18]. A.MENDIBOURE, C.DELMAS and P.HAGENMULLER; New Layered Structure Obtained by Electrochemical Deintercalation of the Metastable LiCoO_2 (O2) Variety; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 19, pg. 1383-1392, (1984).
- [19]. K. MIZUSHIMA, P.C. JONES P.J. WISEMAN and J.B. GOODENOUGH; Li_xCoO_2 , A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density; *Mat. Res. Bull*, vol. 15, pg. 783-789, (1980).
- [20]. J. MOLEND A. STOKLOSA and T. BAK; Modification in the Electronic Structure of Cobalt Bronze Li_xCoO_2 and the Resulting Electrochemical Properties; *Solid State Ionics*, vol. 36, pg. 53-58, (1989).
- [21]. G. NAGASUBRAMANIAN and A.I.ATTIA; Effects of 12-Crown-4 Ether on the Electrochemical Performance of CoO_2 Based Li - Polymer Electrolyte Cell; *Proceeding Electroch.Soc.*, vol. 91, no. 3, pg. 207-216, (1991).
- [22]. T.OGIHARA and co; Preparation of LiCoO_2 Fine Powders by Ultrasonic Spray Decomposition and its Application to Lithium Secondary Battery; *Denki Kagaku*, vol. 61, no. 12, (1993).

- [23]. T. OHZUKU and A. UEDA; Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 for 4 Volt Secondary Lithium Cells; *J. Electrochem. Society*, Vol. 141, No. 11, (1994).
- [24]. Masaoki OKU; X-Ray Photoelectron Spectrum of Low-Spin Co(III) in LiCoO_2 ; *J. Solid State Chem.*, vol. 23, pg. 177-185, (1978).
- [25]. H.J. ORMAN and P.J. WISEMAN; Cobalt (III) Lithium Oxide Structure and Refinement by Powder Neutron Diffraction; *Acta Cryst.*, vol. C 40, pg. 12-14, (1984).
- [26]. E.J. PLICHTA and co.; The Rechargeable $\text{Li}_x\text{TiS}_2 / \text{LiAlCl}_4 / \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Solid State Cell; *J. Electrochem. Soc.*, (1988).
- [27]. E. PLICHTA, S. SLANE, M. UCHIYAMA and M. SALOMON; An Improved $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Rechargeable Cell; *J. Electrochem Soc.*, vol. 136, No. 7, (1989).
- [28]. J.N. REIMERS and J.R. DAHN; Electrochemical and In-Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 ; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 8, (1992).
- [29]. J.N. REIMERS and J.R. DAHN; Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of LiCoO_2 ; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 10, (1993).
- [30]. J.N. REIMERS, E.W. FULLER, E. ROSSEN and J.R. DAHN; Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO_2 Prepared at Low Temperatures; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 12, (1993).
- [31]. A. TAUBER AND W.M. MOLLER; Magnetic Ordering in $\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 4, pg. 138-152, (1972).
- [32]. M.M. THACKERAY, S.D. BAKER and K.T. ADENDORFF; Lithium Insertion Into Co_3O_4 : A Preliminary Investigation; *Solid State Ionics*, vol. 17, pg. 175-181, (1985).
- [33]. M.G.S.R. THOMAS, P.G. BRUCE and J.B. GOODENOUGH; AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to Li_xCoO_2 ; *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 7, (1985).
- [34]. A. WIZANSKY, P.E. RAUCH and F.J. DISALVO; Powerful Oxidizing Agents for the Oxidative deintercalation of Lithium from Transition-metal Oxides; *J. Solid State Chemistry*, vol. 81, pg. 203-207, (1989).

3.2 ETUDE DE $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

3.2.1 SYNTHESE ET PREPARATIONS DES PRODUITS.

Les composés de substitution $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ont été préparés par la méthode classique de préparation des poudres, à haute température, sous un régime de chauffage et de refroidissement strictement contrôlés. Les composés de départ ont été Li_2CO_3 (99.99 %), $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.99 %, exempt de nickel) et FeO (99.998 %). Les produits, dans des proportions stoechiométriques, déshydratés au préalable par le chauffage pendant 24 heures dans une étuve à 200°C , ont été mélangés dans un mortier en agate puis transférés dans une nacelle en alumine. La nacelle a été placée dans un four tubulaire et chauffée à 850°C pendant 24 heures dans l'atmosphère d'air. Ensuite, nous avons appliqué un traitement thermique consistant en un refroidissement progressif jusqu'à 700°C avec une pente de 50°C par heure. A 700°C les produits restent sur un palier de température pendant 24 heures. Puis suit un refroidissement lent (10°C par heure) jusqu'à la température ambiante. Pour assurer une pureté plus élevée, les produits obtenus ont été mélangés avec 2-3% de Li_2CO_3 , rebroyés finement et replacés dans le four pour un deuxième recuit thermique suivant la même procédure.

Les spectres de diffraction des rayons X nous ont montré que la série de substitution est monophasée (structure hexagonale de LiCoO_2) jusqu'à la composition de 45%(molaire) en fer, ce qui correspond à une formule chimique de $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$. Des composés intermédiaires correspondant à $y = 0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45$ et 0.5 ont été préparés afin d'étudier leurs propriétés et pour être soumis à des réactions de desintercalation chimique.

L'importance du traitement thermique peut être vue sur le spectre RX d'un échantillon $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ préparé par trempe à partir de 850°C dans l'azote liquide, sur lequel on peut observer des pics d'impuretés d'intensités importantes (voir fig.3.2.1).

Trois échantillons de chacun des composés correspondant à $y= 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 ont été soumis à une réaction de desintercalation pendant 24 heures avec, respectivement: une solution de brome 5M, une solution de ICl 1M et avec du chlore sous barbotage continu selon la procédure décrite dans chap. 2.2. Chaque composé obtenu (à haute température ou par desintercalation) a été analysé du point de vue chimique (dosage du lithium par photométrie d'absorption atomique, du cobalt et du fer par complexonométrie et de l'oxygène par la méthode iodométrique décrite dans chap. 2.3.

Les spectres de rayons X ont été enregistrés et interprétés par la méthode de Rietveld.

Des analyses complémentaires par spectroscopie Mössbauer ont été effectuées, ainsi que l'étude électrochimique complète, incluant des charges-décharges sous courant constant, des charges-décharges à l'équilibre et des cyclages en continu.

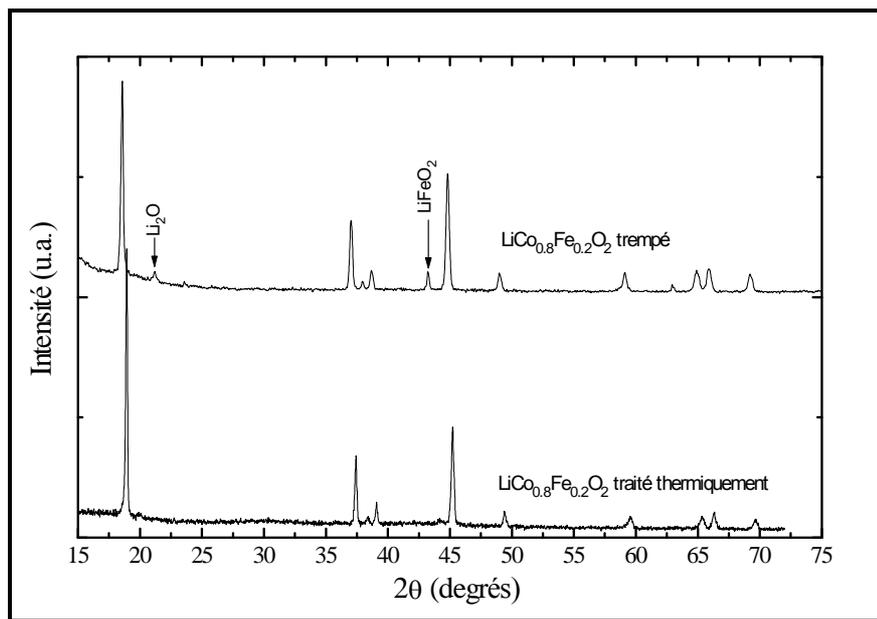
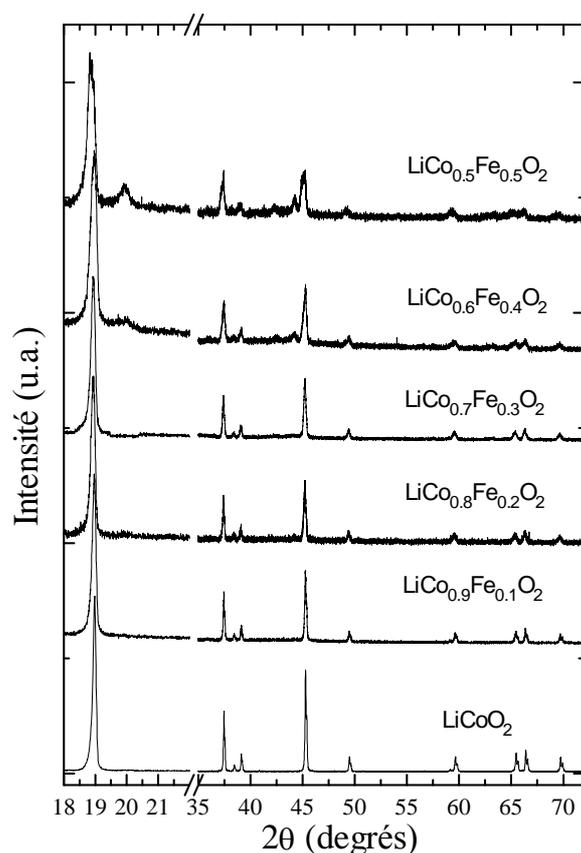


Figure 3.2.1 Importance du traitement thermique sur $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

3.2.2 ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION RX.

Il serait possible en principe de préparer une série de substitution complète (en faisant varier y dans $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$) si l'on évitait les préparations à haute température. A $700\text{-}800^\circ\text{C}$, qui est la température normale de préparation de ce type de composés, les ions de fer sont très mobiles donc ils se placent d'une manière aléatoire sur tous les sites qui remplissent les conditions énergétiquement favorables. De plus, la compétition entre la formation des spinelles, très stables thermodynamiquement, est très forte, favorisant dans notre cas la formation de LiFe_5O_8 .

Etant données ces particularités, la difficulté de substituer le cobalt par le fer, dans LiCoO_2 , est explicable. Nous avons seulement pu obtenir un taux de substitution de 0.45, correspondant à la formule $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{(2-z)}$. Sur la figure 3.2.3 nous avons tracé l'évolution des spectres de rayons X autour de la valeur limite $y=0.45$ et on peut observer l'apparition des pics d'une deuxième phase, identifiée à LiFeO_2 .



L'évolution générale des spectres de rayons X de toute la série est représentée sur la figure 3.2.2. Nous pouvons remarquer le déplacement des raies, du à la substitution, et l'élargissement de la raie (0 0 3) dans les composés ayant $y = 0.4$ et 0.5 .

Figure 3.2.2. Evolution des spectres RX dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

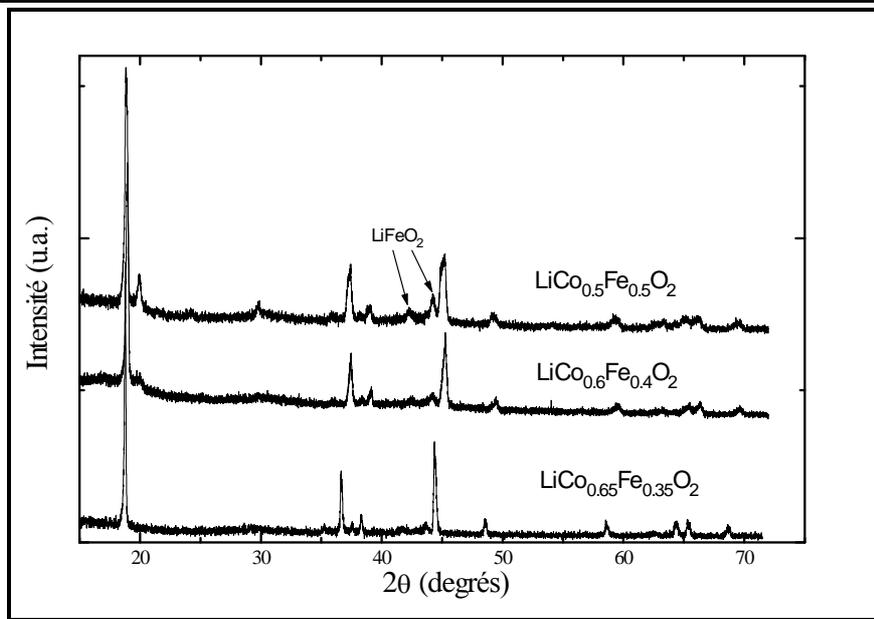


Figure 3.2.3. Evolutions des spectres autour du domaine diphasé.

Nous allons procéder à l'analyse des principaux paramètres structuraux obtenus par un affinement systématique par la méthode de Rietveld.

Tous les produits ont été indexés dans une maille hexagonale, dérivée de celle de LiCoO_2 . L'affinement Rietveld de $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{2.12}$ est représenté sur la figure 3.2.4, sous la forme du spectre calculé, le spectre expérimental et leur différence (les autres spectres sont présentés en annexe). La différence entre le spectre expérimental et celui calculé est plus évidente au niveau des raies de la 2^{ème} phase, qui est en évolution.

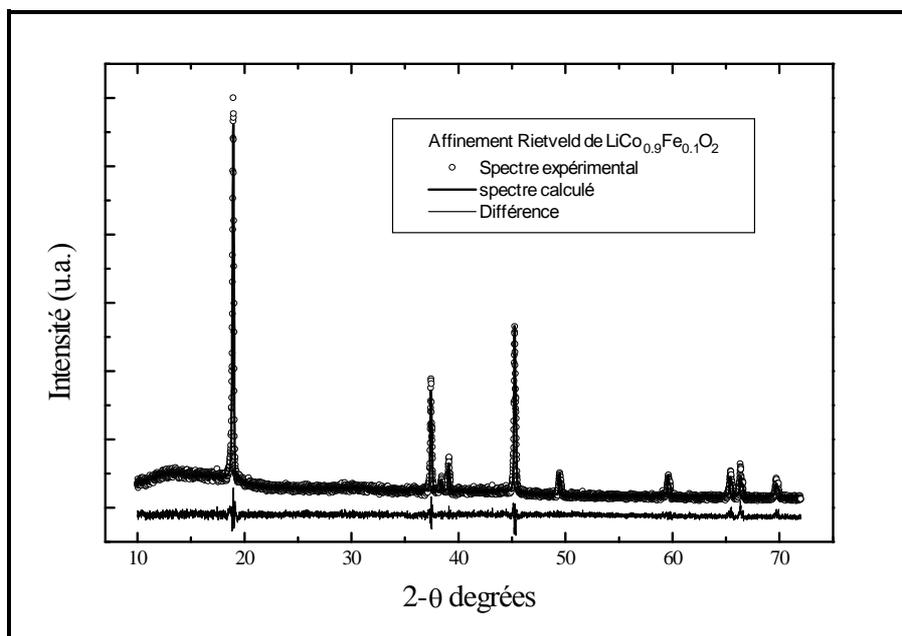


Figure 3.2.4. a)
Affinement Rietveld
de $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

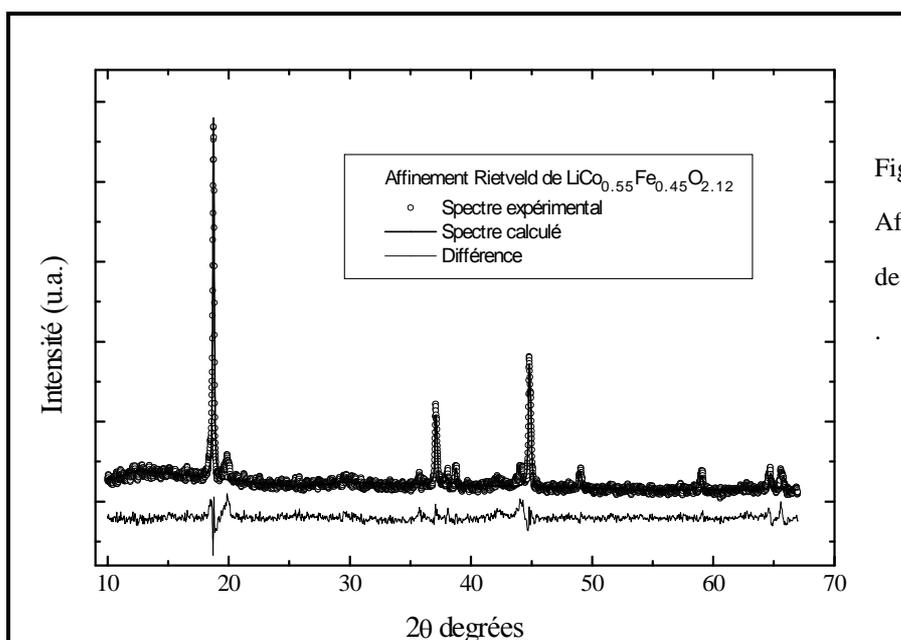


Figure 3.2.4. b)
Affinement Rietveld
de $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$

Dans les tableaux T3.2.1 et T3.2.2, nous avons donné les valeurs des paramètres structuraux et les caractéristiques du fit par affinement de Rietveld.

Le premier tableau contient les valeurs des paramètres de la maille hexagonale de LiCoO_2 , modifiés sur l'influence de la substitution, ainsi que la position de l'oxygène dans la maille (la coordonné z), le taux de substitution réciproque Li-Co(Fe).

Le deuxième tableau contient les valeurs des distances interatomiques, le volume de la maille en fonction de y et les distorsions des octaèdres Co(Fe)O_6 dans les couches de $(\text{CoO}_6)_n$.

Les valeurs de χ^2 et des facteurs R_F et R_{Bragg} donnent des indications sur la cohérence entre le spectre calculé et le spectre expérimental, dans chaque cas.

y	formule	taux oxygène.	param. a (Å)	param. c(Å)	Volume maille (Å ³)	coordonné z oxygène	Substitution Li-Co
0.0	LiCoO_2	2.042	2.8150	14.055	96.455	0.240	0.012

Etude de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

0.02	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$	2.030	2.8155	14.0574	96.504	0.240	0.0171
0.1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	1.992	2.8156	14.0658	96.568	0.239	0.0025
0.2	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	1.972	2.8179	14.1012	96.970	0.237	—
0.3	$\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$	1.965	2.8175	14.0964	96.909	0.238	—
0.35	$\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$	1.959	2.8269	14.1331	97.811	0.238	—
0.4	$\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$	1.964	2.8252	14.1377	97.735	0.237	—
0.45	$\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$	1.972	2.8329	14.1744	98.514	0.236	0.0016
0.5	$\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$ 5O ₂ ⁺ impuretés (LiFeO ₂)	1.960	2.8325	14.1699	98.455	0.236	—

Tableau T3.2.1. Paramètres de maille pour la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2-z)}$

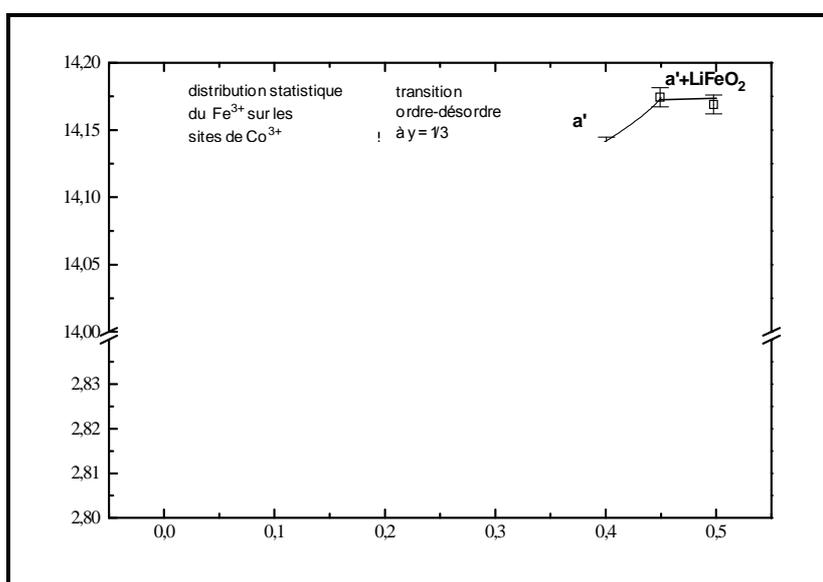
y	formule	Distance. Li-O (Å)	Distance. Co(Fe)-O (Å)	Distorsion relative des CoO ₆	χ^2	R _F factor	Bragg RF
0.0	LiCoO_2	2.0933	1.9207	14.42	1.3	4.2	4.5
0.02	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_2$	2.0874	1.9260	16.06	1.8	8.7 1	10. 3
0.1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	2.0966	1.9192	19.50	2.3 3	9.6 4	5.9
0.2	$\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	2.1201	1.9051	28.31	1.4 6	4.5 9	4.9 1
0.3	$\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$	2.1112	1.9110	24.53	2.3 0	5.9 7	8.2 5

0.35	$\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$	2.1131	1.9212	19.42	1.4 6	8.6 0	9.2 0
0.4	$\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$	2.1259	1.9095	28.72	2.4 8	5.3 0	6.6 8
0.45	$\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$	2.1319	1.9081	32.74	2.4 7	4.1 0	6.8 0
0.5	$\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$ + impuretés (LiFeO_2)	2.138	1.9085	32.26	2.3 5	14. 10	14. 30

Tableau T3.2.2 Paramètres structuraux et d'affinement Rietveld pour la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2-z)}$

$\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ peut être considéré comme un mélange de $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$ et LiFeO_2 . Dans ce cas nous avons affiné seulement la partie concernant la maille hexagonale de $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_2$, ce qui explique que les facteurs R_F et R_{Bragg} sont assez grands, montrant l'existence d'une impureté.

Sur la figure 3.2.5 nous avons tracé la variation des paramètres de maille en fonction du taux en fer. Le paramètre c suit une progression linéaire, avec une faible variation, entre 14.0550 pour LiCoO_2 et 14.1744 pour $\text{LiCo}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{O}_{1.96}$.

Figure 3.2.5. Variations des paramètres de maille dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2-z)}$

Nous pouvons remarquer l'existence de deux domaines diphasés, le premier entre $x \approx 0.2-0.3$ et le deuxième correspondant à $x > 0.45$.

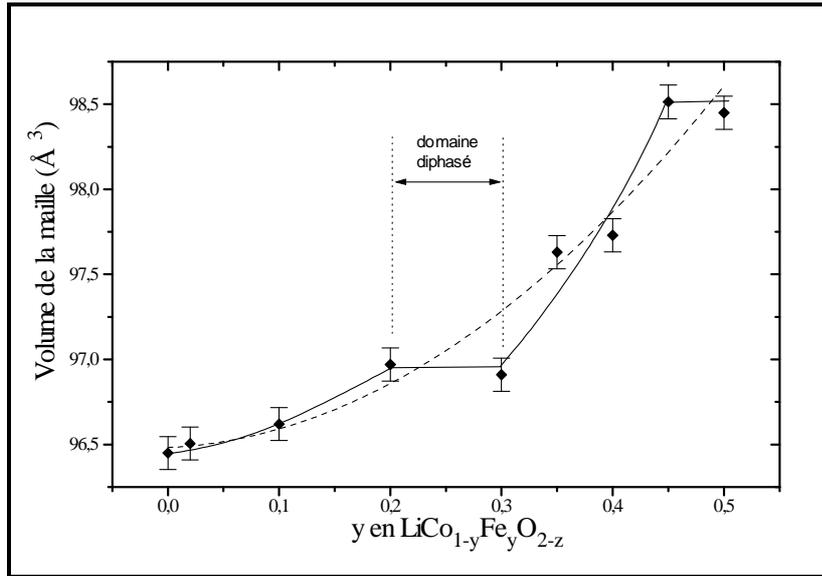


Figure 3.2.6 Variation du volume de la maille dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$

Nous avons retrouvé ce comportement aussi dans la variation des autres paramètres. Ainsi, le paramètre a de la maille hexagonale varie légèrement entre $y=0$ et $y=0.3$ de 2.815 Å à 2.8175 Å pour prendre une pente plus accentuée entre $y=0.3$ et 0.45 , de 2.8175 Å à 2.8329 Å . Dans les deux cas on peut supposer un plateau entre $y=0.2$ et 0.3 . Le volume de la maille, correspondant à ces paramètres, augmente entre 96.45 et 98.514 suivant, apparemment, une parabole, mais ayant néanmoins un minimum à $y=0.3$ (figure 3.2.6)

Toutes les observations que nous avons faites jusqu'ici nous conduisent à penser qu'effectivement il y a une transition ordre-désordre du sous-réseau de Co entre $y=0.2$ et $y=0.35$ qui produit des paliers dans les courbes analysées ci-dessus. Le point correspondant à l'énergie minimale du système serait situé en réalité à une valeur de $y=0.33$ qui représente le point où 1 ion de Co sur 3 est substitué par un ion de Fe (voir figure 3.2.7).

A partir de $y=0.2$ se produit la séparation d'une phase contenant un sous-réseau Co^{3+} ordonné et un autre sous-réseau Fe^{3+} , ordonné lui aussi.

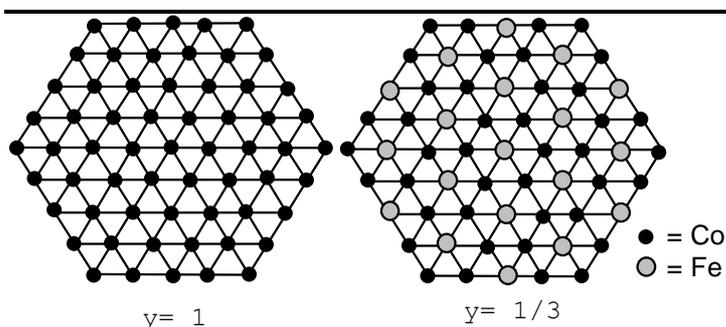


Figure 3.2.7. Substitution de 1/3 des ions de Co par le Fe dans LiCoO_2 .

La substitution progresse donc selon un front de réaction qui sépare deux phases: une phase $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ ayant une distribution aléatoire des cations Co^{3+} et Fe^{3+} sur les mêmes sites et une phase $\text{LiCo}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ qui a une distribution ordonnée des cations. Le domaine $y= 0.2-0.35$ est un domaine diphasé.

L'organisation d'un sous-réseau propre au Fe^{3+} est difficilement discernable par analyse de diffraction RX, à cause des propriétés très proches du Fe et du Co.

Nous avons calculé les distances Co(Fe)-O dans les octaèdres Co(Fe)O_6 , ainsi que les distances Li-O dans les octaèdres LiO_6 , qui sont représentées sur la figure 3.2.8. Bien que les variations soient très petites en valeurs absolues, l'allure générale des deux droites théoriques (tracées en pointillés) nous montre une croissance de la distance Li-O et une décroissance de la distance Co(Fe)-O en fonction du taux de fer qui substitue le cobalt. Le processus est similaire à celui qui se produit dans Li_xCoO_2 pendant l'extraction progressive du lithium (chap. 3.1) et conduit au rapprochement des couches Co(Fe) et O et à l'élargissement du gap de van der Waals par l'éloignement des couches de Li et O .

Une analyse plus détaillée nous permet d'observer la région de $y= 0.2-0.35$ dans laquelle les distances sont presque constantes, ce qui peut se traduire aussi par la transition ordre-désordre, comme nous l'avons déjà dit. Pendant ce processus les tensions induites dans la maille par la substitution avec un cation différent diminuent à cause de la réorganisation des ions de Fe^{3+} dans un sous-réseau. Entre $y= 0$ et 0.2 la distance Co(Fe)-O diminue, exprimant une plus forte attraction entre les couches Co(Fe) et les couches oxygénées et, probablement, une diminution de l'attraction électrostatique Li-O dans le gap de van der Waals.

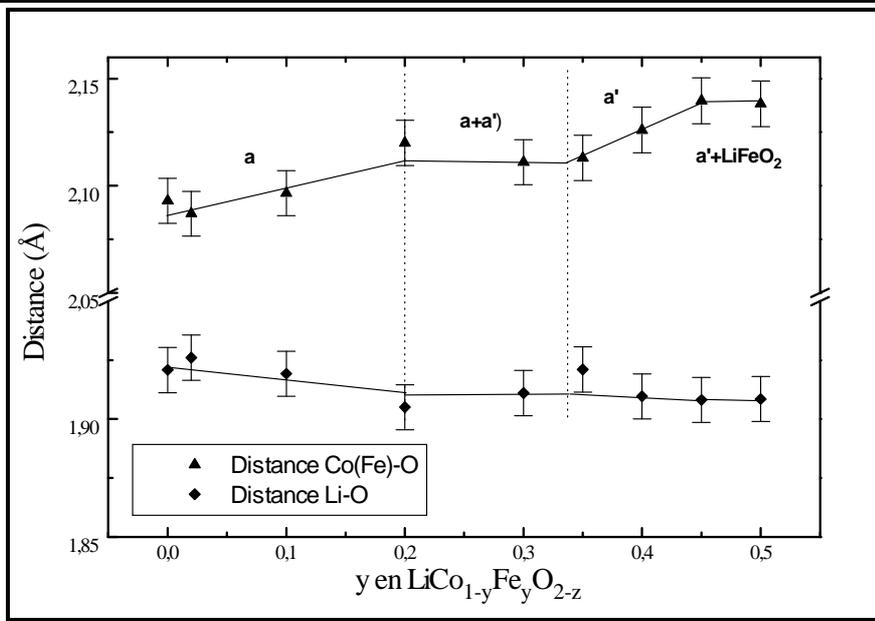
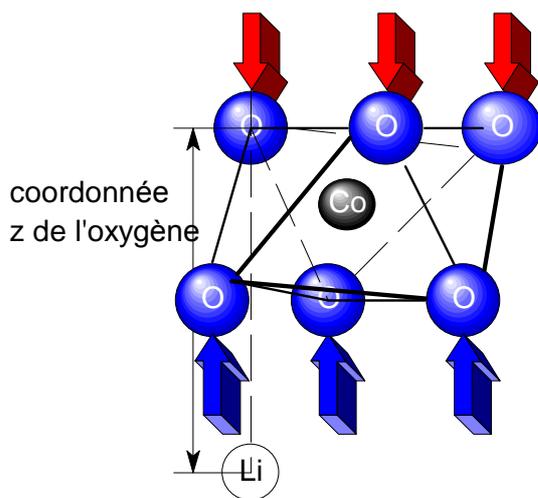


Figure 3.2.8 Variation des distances dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$

Le fait qu'en $y=0.2$ la distance Li-O présente un maximum et la distance Co(Fe)-O un minimum détermine une modification de la coordonnée z de l'oxygène. Dans la maille de LiCoO_2 , au fur et à mesure qu'on introduit du fer à la place du cobalt, les ions d'oxygène se replient vers les ions de Co(Fe).



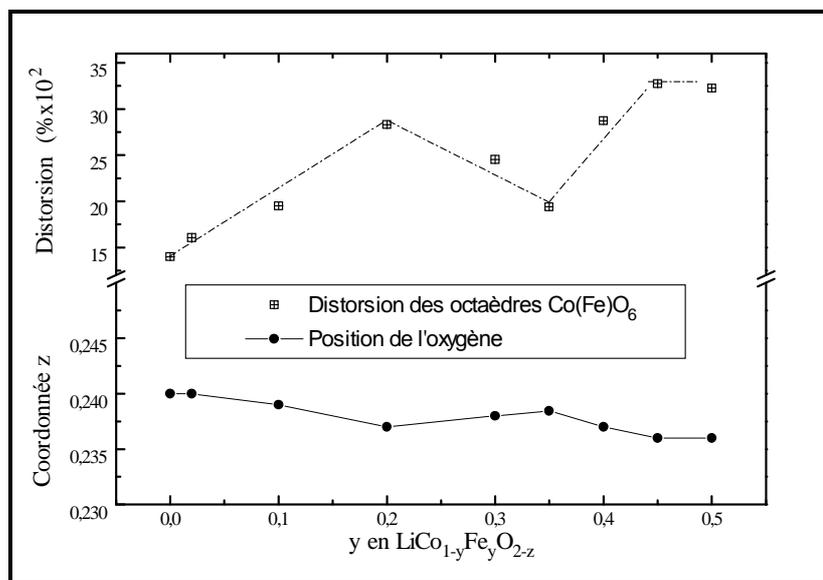
Dans un composé LiCoO_2 idéal, l'oxygène se placerait dans la maille dans une position $0, 0, 0.25$. Ceci correspond à un octaèdre CoO_6 ayant une distorsion minimale.

Figure 3.2.9. Distorsion des octaèdres Co(Fe)O_6 sous l'influence du déplacement de l'oxygène.

Nous avons constaté dans le chapitre précédent qu'en fait la coordonnée z prend une valeur plus petite (0.24), ce qui produit une distorsion similaire à un cisaillement le long de l'axe c (figure 3.2.9).

La figure 3.2.10 présente l'évolution de la coordonnée z de l'oxygène dans la maille en fonction du taux de fer, et la distorsion de la maille associée à la modification de cette coordonnée par rapport à la position $z=0.25$.

Figure 3.2.10. Variations de la coordonné z de l'oxygène et la distorsion dans $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{2-z}$.



Sur le domaine $y= 0-0.2$, la distorsion augmente en conséquence du déplacement de l'oxygène vers une position plus proche de l'origine. Entre $y=0.2-0.3$ il y a un domaine sur lequel le système semble revenir au point initial, en réduisant les distorsions par le déplacement de l'oxygène vers la position idéale $(0\ 0\ 1/4)$. Le composé qui semble avoir une énergie potentielle minimale est situé entre $y= 0.3$ et $y= 0.35$. Après ce domaine, le système continue son évolution initiale, selon une droite qui garde la même pente.

Les variations des taux de remplissage des sites ainsi que le contenu en oxygène réductible dans la série étudiée sont montrés sur la figure 3.2.11.

On peut constater que l'apport de fer dans le LiCoO_2 modifie aussi d'une façon importante le contenu en oxygène et la distribution des cations sur les sites: le contenu en oxygène diminue légèrement mais progressivement jusqu'à $y= 0.2$ pour atteindre une valeur constante entre $y=0.2-0.5$. Une valeur du taux d'oxygène de 1.96 mènerait à un degré d'oxydation sur le cobalt et sur le fer de 2.92 ce qui montre que le système formé par les ions d'oxygène devient moins stable par l'augmentation des contraintes imposées par la substitution. La contraction des liaisons Co(Fe)-O dans les octaèdres associés semble favoriser ce processus.

En ce qui concerne le remplacement $\text{Li} \leftrightarrow \text{Co(Fe)}$, on constate que l'introduction du fer dans la structure à des taux $y > 0.1$ empêche complètement la distribution aléatoire des cations sur sites.

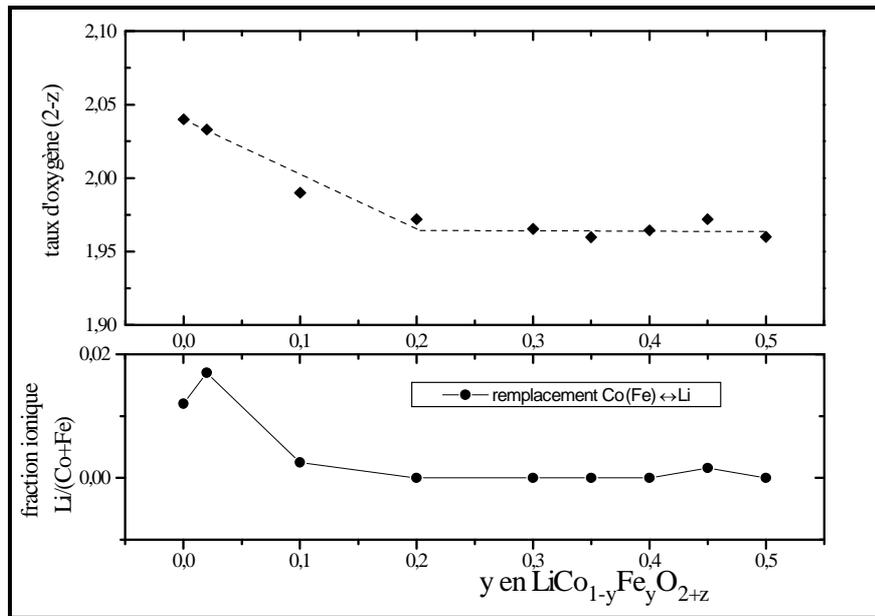


Figure 3.2.11. Contenu en oxygène et remplacement des cations dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$

L'affinement des spectres RX ne prend en compte, avec suffisamment de précision, que les ions de Co et Fe qui se trouvent éventuellement sur les sites du lithium.

On peut voir au début de la série (fig. 3.2.11) une légère tendance des ions de Co^{3+} à remplacer les ions de lithium sur leurs sites, tendance qui est réduite rapidement vers $y=0.1$ pour disparaître complètement.

Nous pouvons conclure concernant cette question que *le fer accentue l'ordre cationique par rapport à la maille de LiCoO_2* .

Il est très intéressant de chercher, sur les courbes électrochimiques, si l'existence de ce palier ($y \approx 0.2-0.33$), détermine des changements dans les propriétés des composés (ceci peut les rendre, éventuellement, plus stable dans les piles que nous étudions).

L'existence des paliers dans la courbe de variation des paramètres de maille a été déjà observée par des chercheurs en étudiant soit la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Cr}_y\text{O}_2$ soit la série $\text{LiNi}_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_2$, sans donner d'explication de ce comportement qui sort de l'évolution « idéale » [1, 10].

L'explication du comportement manifesté par les composés de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$, donnée ci-dessus, peut éventuellement être appliquée à

d'autres séries de substitution et peut conduire à l'optimisation des cathodes pour les piles au lithium.

Quand on substitue un élément par un autre dans une certaine structure, il est important que les deux aient un rayon ionique assez approché, la même charge et, de plus, qu'ils forment le même type de liaisons. Si l'on prenait en compte seulement l'effet de la différence de taille, les paramètres cristallographiques ne devraient pas varier étant donné que les ions de Co^{3+} et de Fe^{3+} ont pratiquement le même rayon ionique: $r_i(\text{Co}^{3+}) = r_i(\text{Fe}^{3+}) = 0.55 \text{ \AA}$. Ce qui complique les choses c'est d'abord le caractère chimique assez différent des deux ions, et ensuite le type spécifique de la structure des composés dont ils font partie.

Le Co(III) est un élément ayant une configuration électronique $3d^6$, qui, dans l'environnement octaédrique formé par les ions d'oxygène dans LiCoO_2 , est considéré comme étant $t_{2g}^6e_g^0$. Bien que ce soit un peu approximatif parce que les distorsions des octaèdres, qui réduisent la dégénérescence, sont négligées, on peut ainsi rendre compte du comportement des ions de Co^{3+} .

Les ions de Fe^{3+} sont, en premier lieu, plus polarisants que ceux de Co^{3+} . Ils ont le plus probablement une structure électronique $3d^5$ et une symétrie $t_{2g}^3e_g^2$, ce qui les rend comme des acides de Lewis très forts, susceptibles de former des liaisons à fort caractère covalent. Ainsi, la diminution des distances Co(Fe)-O et l'augmentation des distances Li-O ne peut être expliquée que par le caractère plus covalent des liaisons Fe-O. Les liaisons covalentes sont plus « orientées » que les liaisons ioniques. Étant donné que les ions O^{2-} sont liés en même temps au Fe(Co) et au Li, un degré élevé de covalence sur la liaison Fe-O implique l'affaiblissement de la liaison Li-O. Cette déstabilisation induit un élargissement des distances O-O intercouches, donc une augmentation des distances Li-O et une expansion de la maille selon l'axe z.

En somme, on peut traduire la substitution des ions de Co^{3+} par des ions de Fe^{3+} comme produisant des octaèdres FeO_6 moins volumineux et plus distordus et en même temps un élargissement du gap de van der Waals.

On peut s'attendre à ce que l'augmentation du gap de van der Waals favorise la migration des ions de lithium de l'intérieur des cristaux vers l'interface, ce

qui facilite le processus de désintercalation-intercalation dans les piles électrochimiques mais aussi que les composés caractérisés par un $y = 0.3-0.35$ soient très stables et plus difficiles à oxyder.

3.2.3. ETUDE STRUCTURALE PAR DIFFRACTION RX DES SERIES DESINTERCALES $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2-z)}$.

A partir de chaque composé correspondant aux valeurs respectives de $y = 0.1, 0.2, 0.3$ et 0.4 , nous avons préparé trois composés desintercalés, par des réactions de desintercalation chimique. Les oxydants utilisés ont été, respectivement: une solution de brome 5M, une solution de ICl 1M et le chlore sous barbotage continu, selon le procédé expliqué dans chap. II. Il résulte donc 4 séries composées chacune de trois produits desintercalés. Dans chaque cas, le temps de réaction a été fixé à 24 heures pour éviter des processus de décomposition, constatés sur Li_xCoO_2 (voir chapitre 3.1).

Pour l'analyse structurale nous avons suivi la démarche qui a été exposée jusqu'ici, c'est à dire l'affinement Rietveld des spectres de diffraction RX et l'étude des variations des paramètres structuraux pendant le processus de desintercalation.

Les principales caractéristiques structurales des composés desintercalés obtenus pour les séries $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$ sont présentées dans les tableaux T3.2.3 et T3.2.4.

y	x	a(Å)	c(Å)	contenu oxygène 2-z	Volume de la maille (Å ³)	χ^2	R _F	Bragg Rfact
0.02	0.502	2.8130	14.0915	1.997	96.566	2.3	11.8	8.81

0.1	0.71	2.8125	14.1724	1.990	97.087	1.8	6.5	9.8
	0.48	2.8123	14.2526	1.973	97.622	2.6	9.1	11.1
	0.46	2.8121	14.2623	1.971	97.675	2.9	9.1	11.7
0.2	0.87	2.8162	14.1389	1.970	97.112	2.4	7.9	10.6
	0.79	2.8154	14.1898	1.970	97.406	2.6	10.6	9.26
	0.54	2.8118	14.2724	1.965	97.723	2.6	10.2	9.11
0.3	0.87	2.8177	14.1240	1.963	97.113	1.4	10.8	9.3
	0.83	2.8173	14.1351	1.965	97.162	1.5	12.7	10.1
	0.61	2.8172	14.1783	1.961	97.452	2.3	8.48	12.01
0.4	0.75	2.8223	14.1350	1.958	97.506	1.8	5.49	6.61
	0.47	2.8196	14.1273	1.956	97.264	2.2	6.0 8	6.06
	0.45	2.8187	14.1254	1.958	97.192	2.1	5.9 6	6.04

Tableau 3.2.3 Paramètres de maille et paramètres d'affinement Rietveld pour $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$.

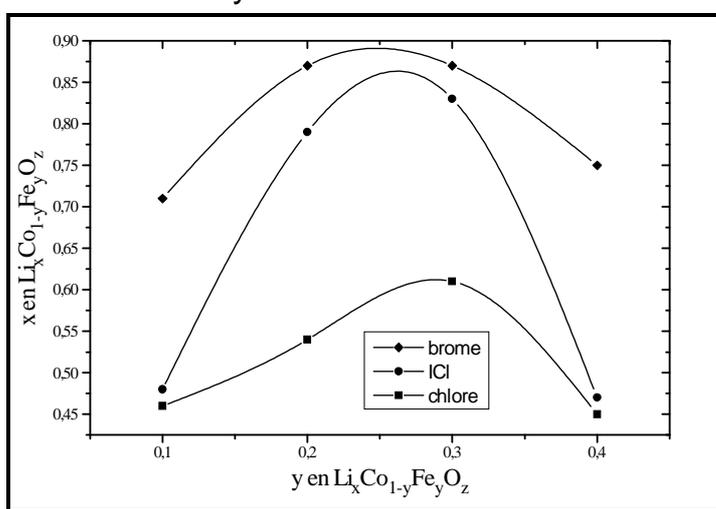
y	x	Distan ce Li- O (Å)	Distan ce Co- O (Å)	coordonnée z de l'oxygène	Remplaceme nt Li ↔ Co(Fe) (fraction ionique)	Distorsion relative de Co(Fe)O ₆ (%x10 ²)
0.02	0.502	1.8962	2.1248	0.2360	0.076	31.814
0.1	0.71	2.1398	1.8907	0.2350	–	37.615
	0.48	2.1643	1.8797	0.23411	0.0035	48.921
	0.46	2.1653	1.8790	0.2341	0.007	49.515
0.2	0.87	2.1229	1.9045	0.2368	–	28.860
	0.79	2.1275	1.9044	0.2366	0.0013	30.046
	0.54	2.1357	1.9020	0.2361	0.002	32.937
0.3	0.87	2.1019	1.9218	0.2391	–	19.589
	0.83	2.1033	1.9212	0.2390	–	20.001
	0.61	2.1085	1.9206	0.2387	0.0033	21.281
0.4	0.75	2.1301	1.9040	0.2363	–	30.867

Etude de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

	0.47	2.1327	1.8984	0.2358	–	33.213
	0.45	2.1322	1.8979	0.2358	–	33.226

Table 3.2.4. Paramètres structuraux et taux d'occupation des sites en $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$.

Nous pouvons déjà faire une constatation importante pour l'étude ultérieure: le fait que l'action d'un oxydant n'a pas le même effet sur les composés contenant des taux différents de fer: le degré de desintercalation diminue avec l'augmentation du taux de fer, ce qui est une conséquence de la difficulté plus élevée d'oxyder des ions de Fe^{3+} en Fe^{4+} (par rapport au Co), même dans des oxydes à structure lamellaire.



Une représentation graphique de l'effet des oxydants utilisés dans notre étude, sur les composés de la série de substitution $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ est donnée dans la figure 3.2.12.

Figure 3.2.12. Taux de desintercalation obtenus par action du Br_2 , ICl et Cl_2 sur $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_{(2+z)}$.

Comme nous l'avons prévu à partir de données structurales, dans le chapitre précédent, il est plus difficile d'oxyder les composés contenant du fer entre $y=0.2 - 0.3$ que le LiCoO_2 .

En admettant l'hypothèse avancée précédemment concernant une réorganisation des ions de Fe^{3+} dans un sous-réseau spécifique, autour de $y=0.33$ ($1/3$ des sites de cobalt remplis par le fer) on peut déduire que ce composé $\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ aurait en effet, à cause d'une stabilité plus prononcée de sa structure, un minimum de l'énergie potentielle qui se traduit par une résistance accrue à l'oxydation.

En effet, sur la figure 3.2.12 on remarque que des oxydants forts comme le chlore ou le ICl produisent des taux de desintercalation beaucoup plus petits sur $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ que sur les autres membres de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

Sur les figures 3.2.13, 3.2.14 et 3.2.15 nous avons représenté les spectres résultés par affinement Rietveld de certains composés desintercalés de la série $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ (les diagrammes Rietveld et les spectres RX affinés des autres membres des 4 séries sont représenté dans annexe B).

Un processus de décomposition peut être observé dans le cas de $\text{Li}_{0.61}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ (figure 3.2.15) comparé à $\text{Li}_{0.54}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ (figure 3.2.14) ce qui signifie que le composé $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ atteint assez rapidement sa limite de stabilité.

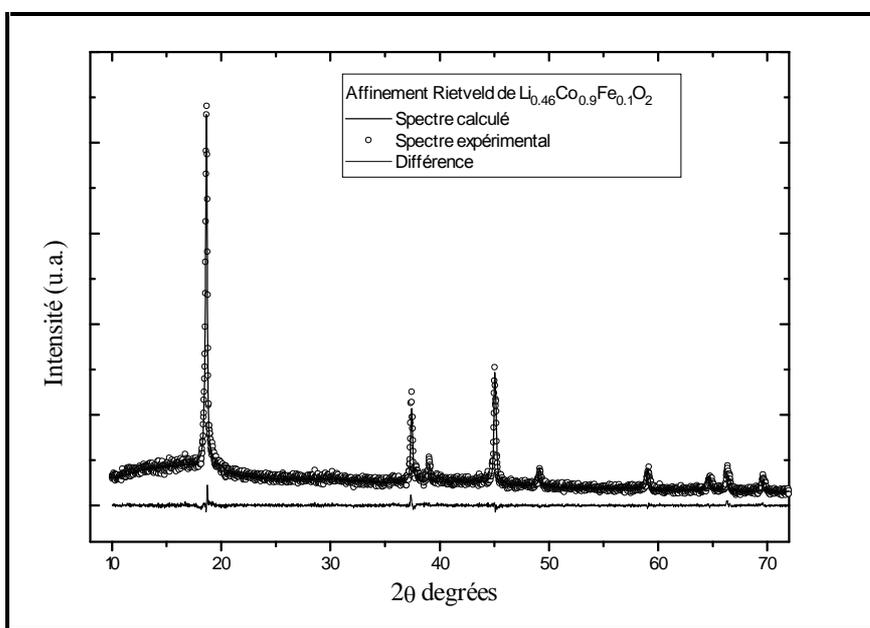


Figure 3.2.13.
Affinement du
spectre RX de
 $\text{Li}_{0.49}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

Tous les composés desintercalés de ces séries ont une maille type LiCoO_2 , hexagonale et caractérisée par l'existence du gap de van der Waals, partiellement occupé par des ions de lithium.

Sur les figures 3.2.16 et 3.2.17, nous avons tracé l'évolution des paramètres de maille pour les composés desintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$. On peut constater que les modifications de la maille dépendent beaucoup du taux de fer y .

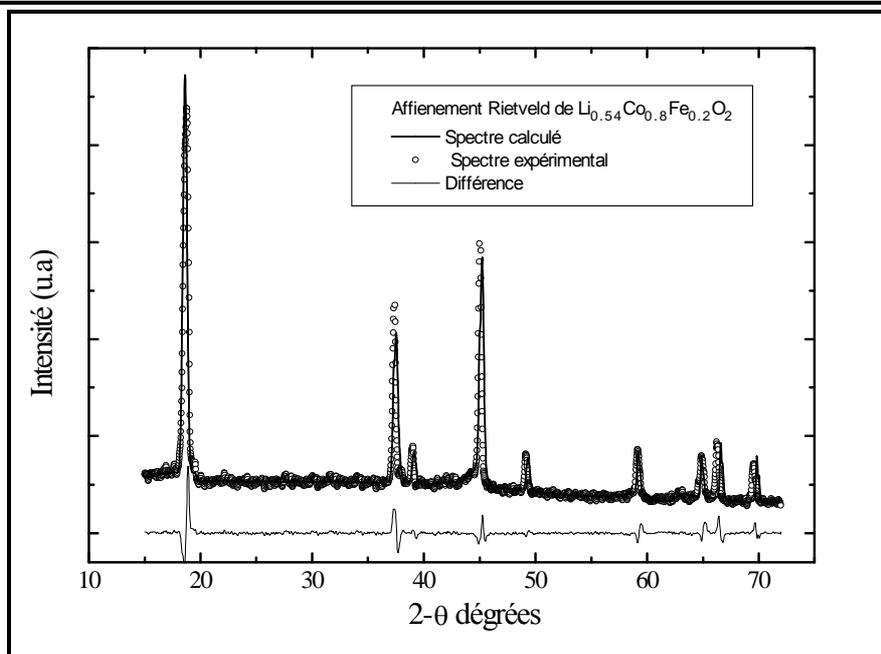


Figure 3.2.14.
Affinement du spectre
RX de
 $\text{Li}_{0.54}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$

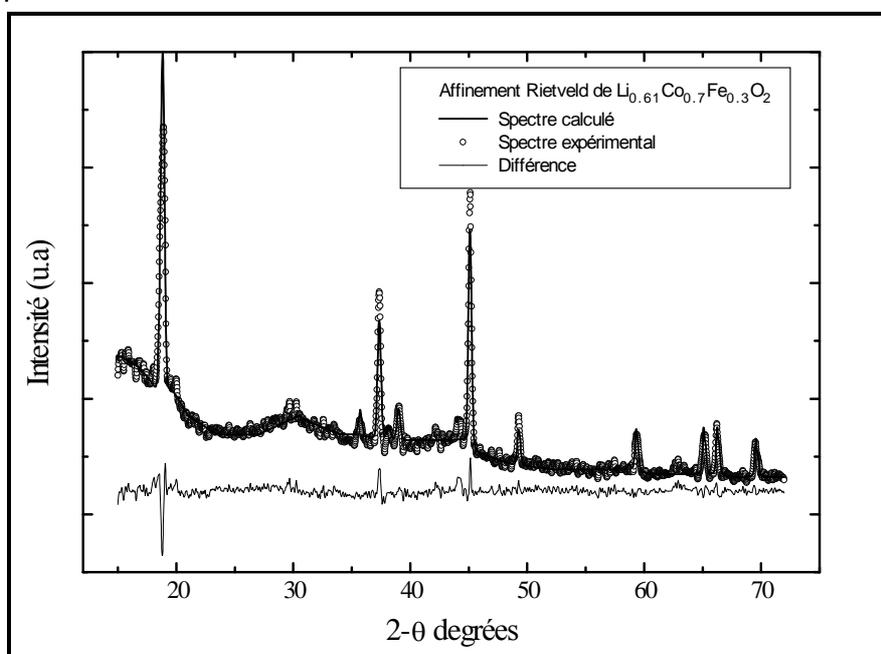


Fig.3.2.15. Affinement
du spectre RX de
 $\text{Li}_{0.61}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$.

Pour un taux de substitution faible ($y = 0.1, 0.2$) les variations des paramètres suivent l'allure générale trouvée dans Li_xCoO_2 , caractérisée par une diminution du paramètre a entre $x=1$ et $x \approx 2/3$ et un palier pour $x < 0.67$ ainsi qu'une croissance continue du paramètre c en fonction du taux de desintercalation, théoriquement jusqu'à la valeur de $x = 1/3$.

$\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ montre une évolution non-linéaire du paramètre c , relativement différente par rapport à LiCoO_2 et $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, avec un changement de

penne à $x \approx 0.8$, ce qui laisse supposer que les 20% de lithium desintercalés dans une première étape proviennent d'un site d'énergie différente que les ions de lithium desintercalés à des valeurs $x < 0.8$.

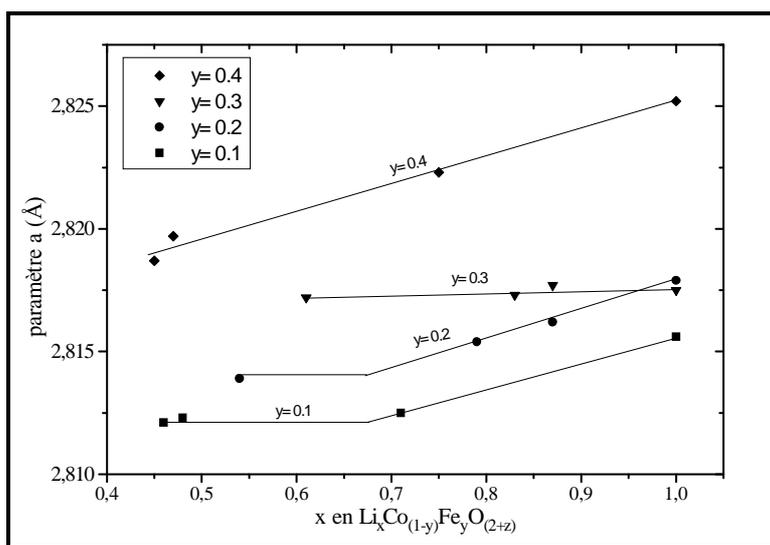


Figure 3.2.16. Variation du paramètre de maille a dans les séries $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

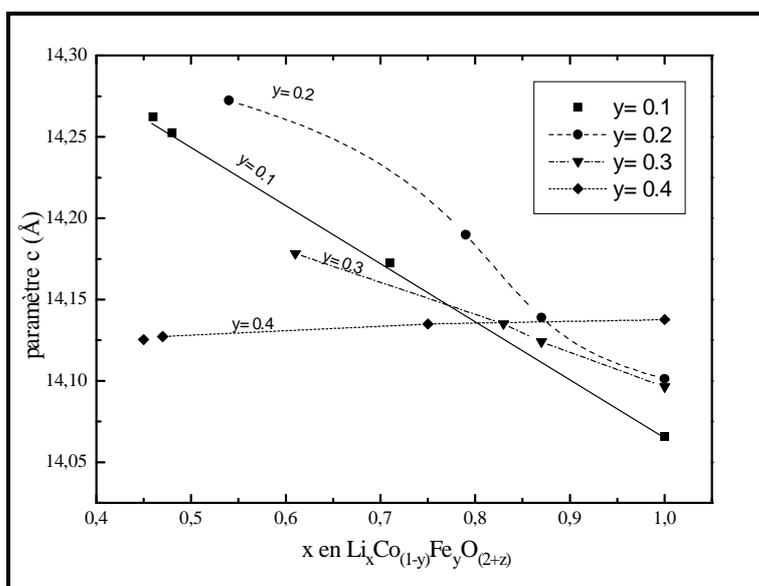


Figure 3.2.17. Variation du paramètre de maille c dans les séries $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

Pour des valeurs de $y > 0.2$, les variations des paramètres s'écartent du comportement de LiCoO_2 . Le paramètre a pour $y = 0.3$ est pratiquement constant pour toute valeur de x et, pour $y = 0.4$, il montre une décroissance continue en fonction de x . Le paramètre c pour $y > 0.2$ change continuellement de pente de telle façon que, pour $y = 0.4$, il diminue au fur et à mesure que les ions de lithium sont desintercalés de la structure.

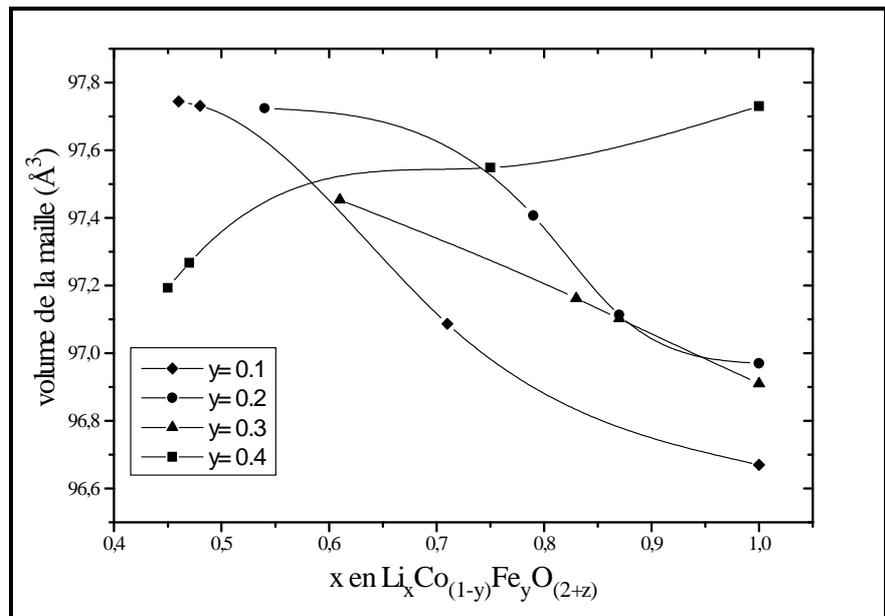
Ceci nous montre qu'un changement important dans la structure et dans le comportement des matériaux soumis à la désintercalation se produit entre $y=0.3$ et $y=0.4$.

Le volume de la maille dans les séries désintercalées est représenté sur la figure 3.2.18.

La variation du volume de maille s'accorde avec les observations que nous avons faites pour les paramètres de maille. Pour $y=0.1$ et 0.2 , l'allure de la courbe est la même que celle de LiCoO_2 , à la seule différence que le point où les courbes changent de pente est déplacé vers des valeurs de x plus grandes ($x \approx 0.65$ dans $\text{Li}_x\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ et $x \approx 0.82$ dans $\text{Li}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$).

Les composés ayant $y=0.3$ ont une croissance linéaire du volume de maille en fonction du taux de désintercalation et les composés ayant $y=0.4$ sont caractérisés par une diminution du volume de maille, au fur et à mesure de la progression du processus de désintercalation.

Figure 3.2.18.
Variation du volume
c dans les séries
 $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.



Il est évident que des changements structuraux importants se produisent dans la maille de LiCoO_2 par l'introduction du fer. Les composés du type LiMO_2 ($M=\text{Sc}\dots\text{Ni}$) ont toujours un environnement octaédrique des ions d'oxygène autour du M^{3+} ou du Li^+ (voir chap.I), parce que cette organisation permet de réduire au minimum les répulsions électrostatiques, surtout entre les couches d'oxygène, si les composés sont lamellaires. En règle générale,

si l'on enlève des ions de Li^+ du gap de van der Waals, les couches de polyèdres $(\text{MO}_6)_n$ ont tendance à s'écarter, provoquant donc un accroissement du paramètre c de la maille.

Le paramètre c dans une structure à environnement octaédrique diminue par desintercalation seulement dans le cas où les ions qui se trouvent dans le gap ont une taille importante (comme les ions de K, Rb et souvent même le Na). Dans ce cas, bien souvent la liaison M-O est d'une nature covalente plutôt que ionique ainsi que l'effet stérique emporte sur l'effet électrostatique. Une diminution du paramètre c par desintercalation dans une structure lamellaire peut aussi avoir lieu si l'environnement des ions oxygène n'est plus octaédrique mais prismatique. Bien que l'existence d'un environnement prismatique dans le cas des composés du lithium ne soit pas trop fréquente, elle peut avoir lieu à tout moment par un glissement latéral des plans $(\text{MO}_6)_n$.

Nous avons pu le constater, dans le sous-chapitre précédent, que la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ semble prendre un caractère plus covalent que celle des ions de $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Nous n'avons pas la certitude d'avoir provoqué le changement de l'état d'oxydation des ions Fe^{3+} et il n'existe non plus de données qui puissent nous permettre d'apprécier l'ionicité de la liaison $\text{Fe}^{4+}-\text{O}^{2-}$.

Selon l'analyse des paramètres faits ci-dessus, nous constatons que les interactions dans les composés desintercalés sont moins fortes qu'en Li_xCoO_2 .

Cette hypothèse est soutenue par l'analyse de la variation des distances Li-O et Co(Fe)-O, représentée sur la figure 3.2.19. Effectivement, la distance Li-O augmente au fur et à mesure de la desintercalation, seulement pour $y= 0.1$, comportement qui rappelle celui du LiCoO_2 . Pour des valeurs plus grandes de y (taux plus élevé en fer) les distances Li-O restent constantes ($y= 0.2$ et 0.4) ou même diminuent avant d'arriver à un palier ($y= 0.3$) ce qui montre que le gap de van der Waals ne s'élargit plus à cause des répulsions électrostatiques O-O pour des substitutions avancées du cobalt par le fer. Les distances Co(Fe)-O suivent, en quelque sorte, le comportement inverse, en diminuant par la desintercalation du lithium pour $y= 0.1$, et en restant pratiquement constantes pour $y= 0.2$ et 0.4 .

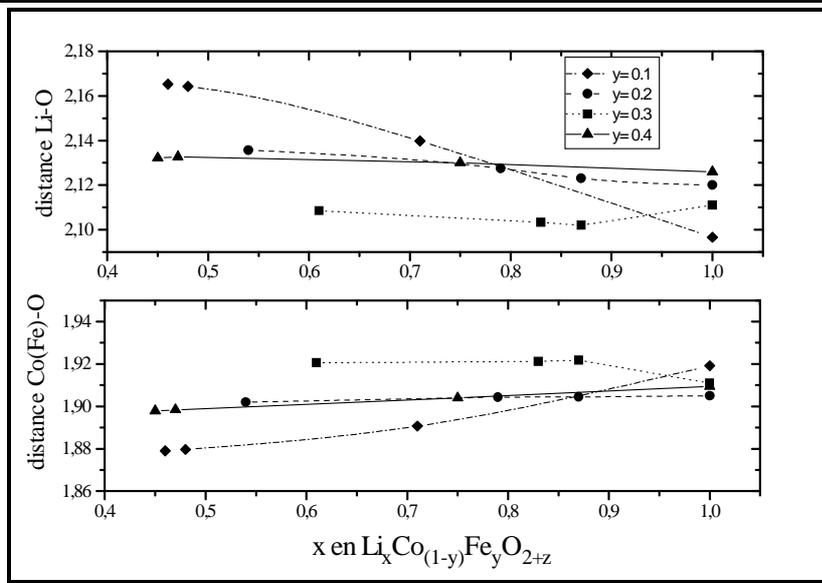


Figure 3.2.19.
Variation des distances interioniques dans la maille de $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$

. La distorsion des octaèdres CoO_6 , expression du déplacement de l'oxygène vers une position ayant une coordonnée z plus petite que 0.25 est représentée sur la figure 3.2.20. Les distorsions provoquées dans les octaèdres sont moins fortes, et le déplacement de l'oxygène sur l'axe z dans la maille est moins accentué que dans LiCoO_2 .

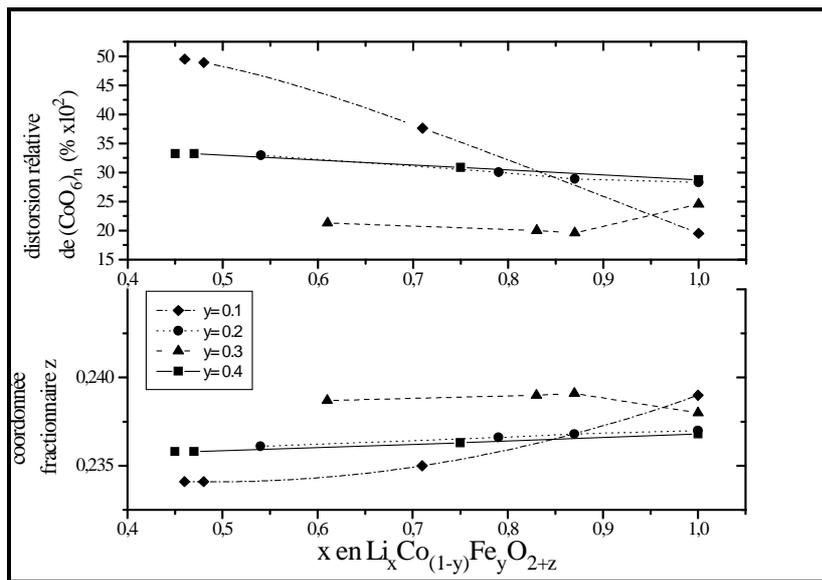


Figure 3.2.20.
Variation de la distorsion des octaèdres Co(Fe)O_6 dans les séries $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

$\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ et ses composés désintercalés présentent donc, généralement, un comportement singulier qui est dû, comme nous l'avons démontré plus haut, à des réorganisations de la maille autour de la valeur de $y=1/3$, correspondant à un minimum d'énergie potentielle dans le sous-réseau

des ions Fe^{3+} . Pour des taux de substitution y élevé, les interactions dans les composés desintercalés deviennent moins fortes. Le comportement des phases s'écarte sensiblement de celui de Li_xCoO_2 .

3.2.4. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE $LiCo_{(1-y)}Fe_yO_2$ ET $Li_xCo_{(1-y)}Fe_yO_2$

a) $LiCo_{(1-y)}Fe_yO_2$

Les composés obtenus par substitution du cobalt par le fer dans $LiCoO_2$ ont révélé des propriétés cathodiques bien meilleures que à $LiCoO_2$.

Sur la figure 3.2.21 nous avons tracé le spectre de potentiel électrochimique du $LiCo_{0.65}Fe_{0.35}O_2$. Nous pouvons remarquer, d'abord la tension d'équilibre généralement plus grande (sur certains domaines d'environ 0.1V) que celle fournie par une pile Li/Li_xCoO_2 et, ensuite, la présence de deux paliers de tension, le premier vers 3.95 V entre $x=1$ et $x \approx 0.8$, et le deuxième, vers 4.57 V, entre $x=0.5$ et $x=0.3$.

La figure 3.2.22 représente les courbes de charge à l'équilibre des composés de la série de substitution $LiCo_{(1-y)}Fe_yO_2$, $y=0.1-0.35$. On constate que la différence de comportement cathodique des composés de la série est notable, surtout, d'une part entre $y=0.1$ et $y=0.2$ et d'autre part entre $y=0.35$ et 0.4 .

Figure 3.2.21.
Spectre du
potentiel électro-
chimique pendant
la charge de
 $LiCo_{0.65}Fe_{0.35}O_2$

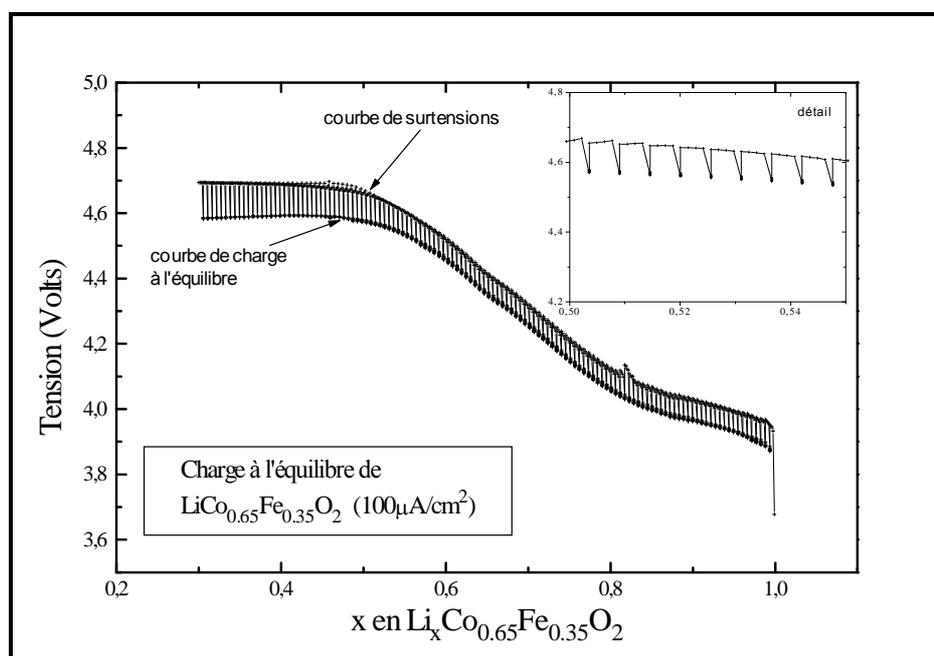
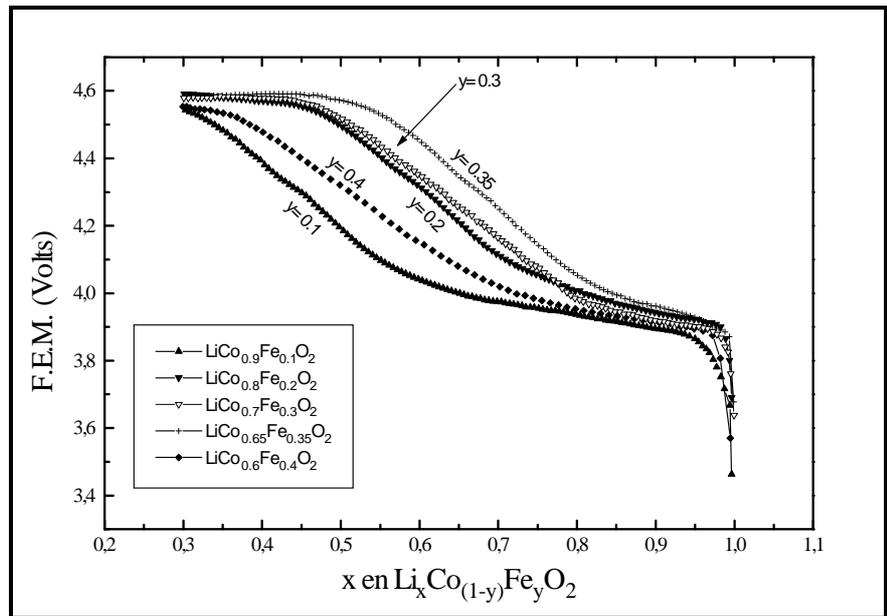


Figure 3.2.22. Charge à l'équilibre ($100\mu\text{A}/\text{cm}^2$) des composés de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.



Comme nous avons pu le prévoir par l'analyse des données radiocristallographiques, les composés correspondant à $y= 0.3$ et 0.35 sont plus difficilement oxydables, ce qui conduit à des tensions de charge-décharge plus élevées.

L'allure générale des courbes est la même mais les régions mono et biphasées impliquées dans le processus s'étalent sur des domaines de compositions en lithium différentes: le composé ayant $y= 0.2$ présente un plateau très large entre $x= 1$ et $x\approx 0.67$, contrairement aux composés ayant $y= 0.3$, 0.35 et 0.4 pour lesquels ce plateau est beaucoup plus étroit, seulement entre $x= 1$ et $x\approx 0.86$. Ces changements sont reflétés par les dérivées des courbes de charge-décharge à l'équilibre.

Sur la figure 3.2.23 nous avons tracé les courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ et sur la figure 3.2.24 les courbes $-dx/dV$ associées.

Observons d'abord que l'écart entre la courbe de charge et la courbe de décharge est plus important que dans le cas de LiCoO_2 , ce qui peut signifier une réversibilité diminuée.

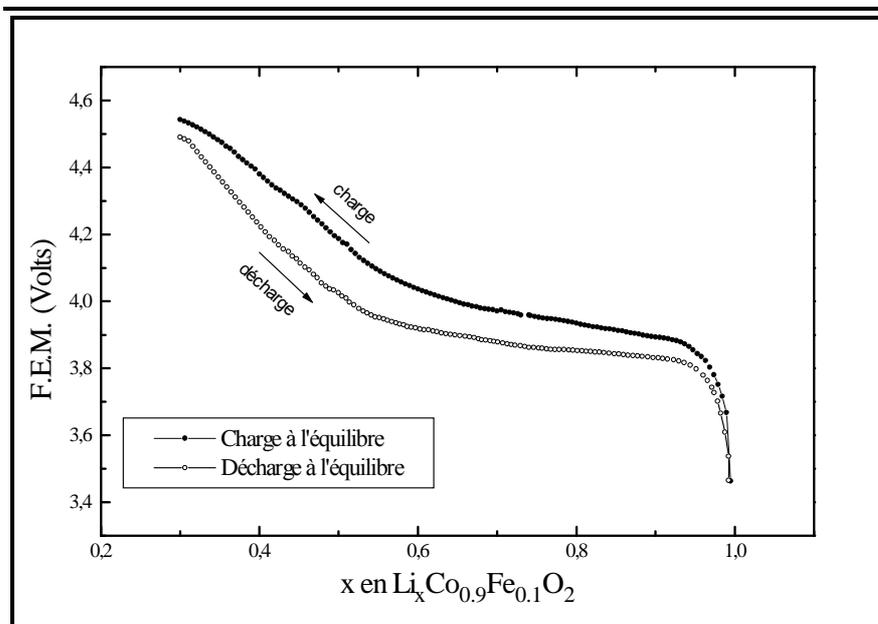


Figure 3.2.23. Charge-décharge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. (0.1 mA/cm^2).

Ce déplacement peut provenir aussi bien d'une cause structurale que d'une mauvaise «localisation» du pic par la non-réalisation complète du processus d'intercalation-désintercalation (ce qui nous oblige à prendre en compte qu'entre 5-7% du matériel ne participe pas à la réaction).

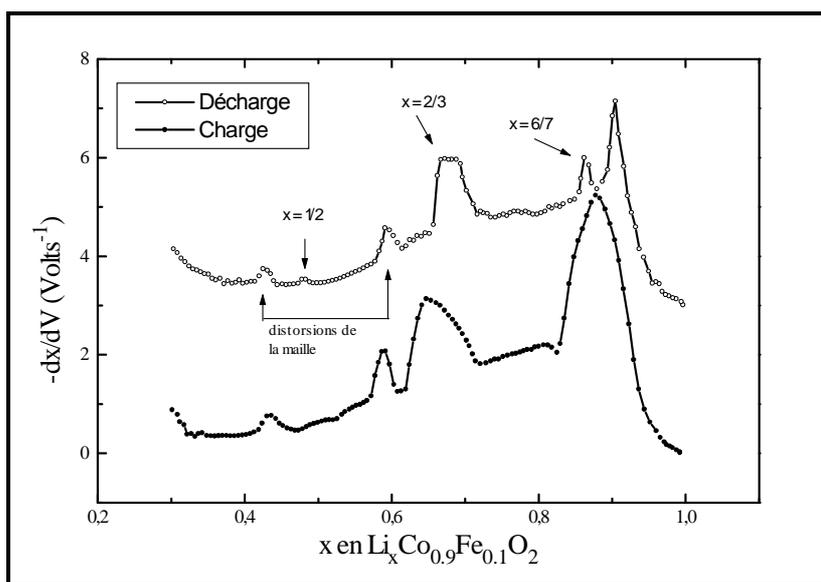
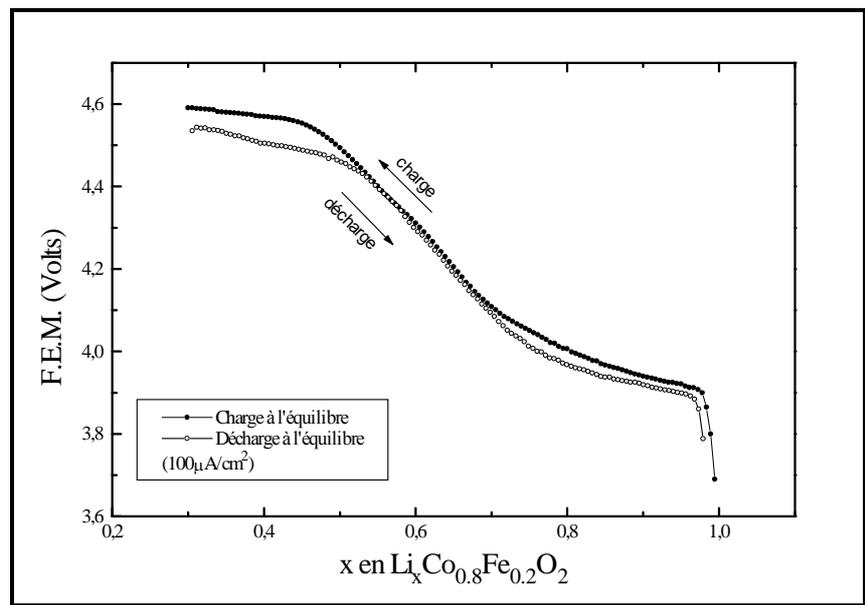


Figure 3.2.24. Dérivées des courbes de charge-décharge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. (la dérivée de la courbe de décharge est décalée sur l'axe y de ≈ 6 unités.)

Dans le cas de ce composé, le comportement électrochimique est encore proche, sur plusieurs points, de celui du LiCoO_2 : le pic à $x=0.67$ et à $x=0.86$ (sur la courbe de charge le pic à $x=0.9$ est confondu avec celui à $x=0.86$) sont plus larges et plus grands qu'en LiCoO_2 , ce qui montre une modification dans la réorganisation du lithium pendant le processus électrochimique.

Le pic à $x \approx 0.58$ est bien visible, mais celui de $x = 0.5$ a pratiquement disparu. Vers $x = 0.4$, la distorsion de la maille qui déterminait un pic dans LiCoO_2 est, dans ce cas, déplacée vers une valeur légèrement plus grande (0.42-0.44). Sur la figure 3.2.25 nous avons représenté les courbes de charge-décharge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ et sur la figure 3.2.28 les dérivées correspondantes.

Figure 3.2.25. Charge-décharge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ (0.1 mA/cm^2).



Le comportement de ce composé se rapproche toujours de celui de LiCoO_2 , bien que la tension soit généralement plus grande. Sur les courbes $-dx/dV$ nous avons constaté l'existence de certaines différences par rapport au cas de LiCoO_2 . Le pic à $x = 0.58$, attribué à une distorsion monoclinique de la maille, est présent mais le pic à $x = 0.5$, attribué à la réorganisation du sous-réseau de lithium n'est pratiquement pas visible.

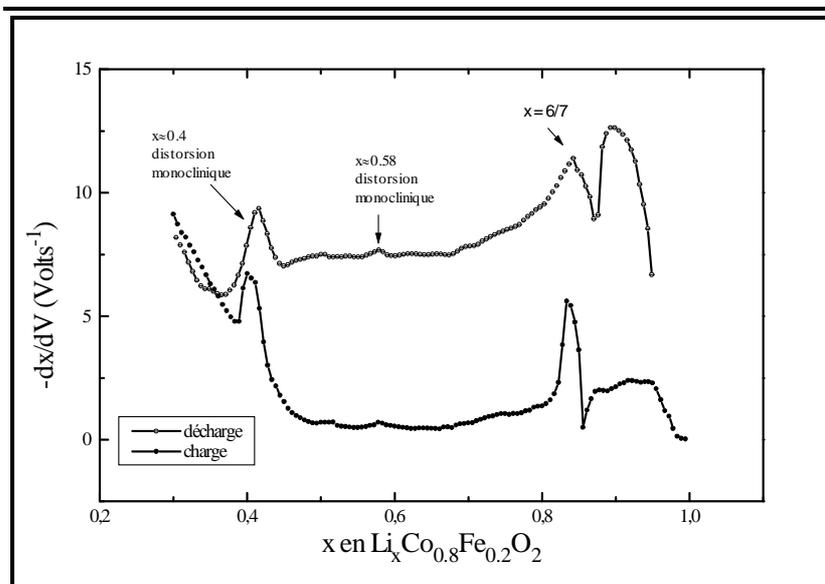


Figure 3.2.26.
Dérivées des courbes
de charge-décharge à
l'équilibre de
 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$.

Le pic à $x \approx 0.86$, moins intense dans LiCoO_2 est très visible dans ce cas et nous l'avons toujours attribué à une sous-structure ordonnée à $x = 6/7$ ions de lithium. Contrairement à LiCoO_2 , le pic à $x \approx 0.4$, correspondant à une deuxième distorsion monoclinique de la maille, est ici parfaitement visible.

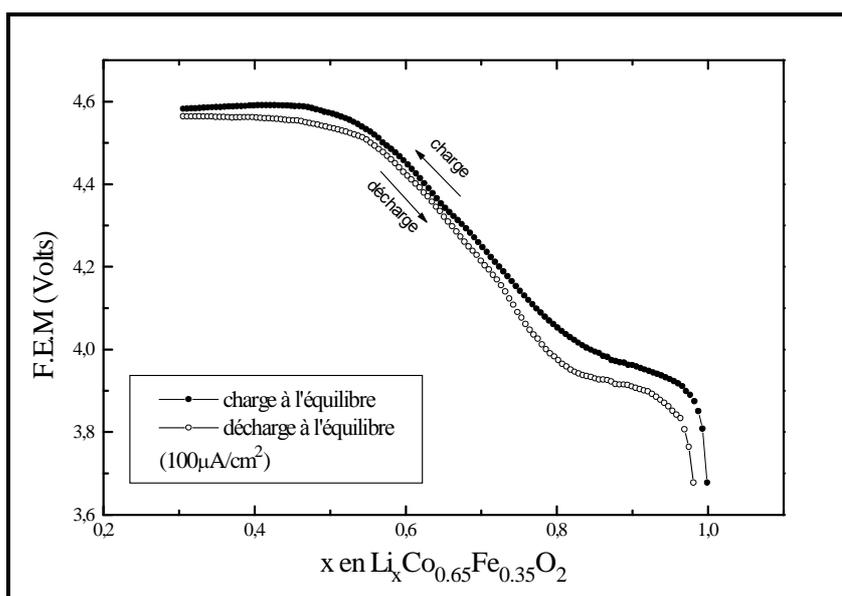


Figure 3.2.27. Charge-
décharge à l'équilibre de
 $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$ (0.4 mA/cm^2)

Nous pouvons constater (figure 3.2.27 et 3.2.28) que le composé $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$ manifeste un comportement électrochimique qui suit en grande partie l'évolution générale constatée jusqu'ici, c'est-à-dire une diminution des régions biphasées présentes dans LiCoO_2 et un très large

domaine, entre $x= 0.85$ et $x= 0.5$ correspondant à une solution solide désordonnée .

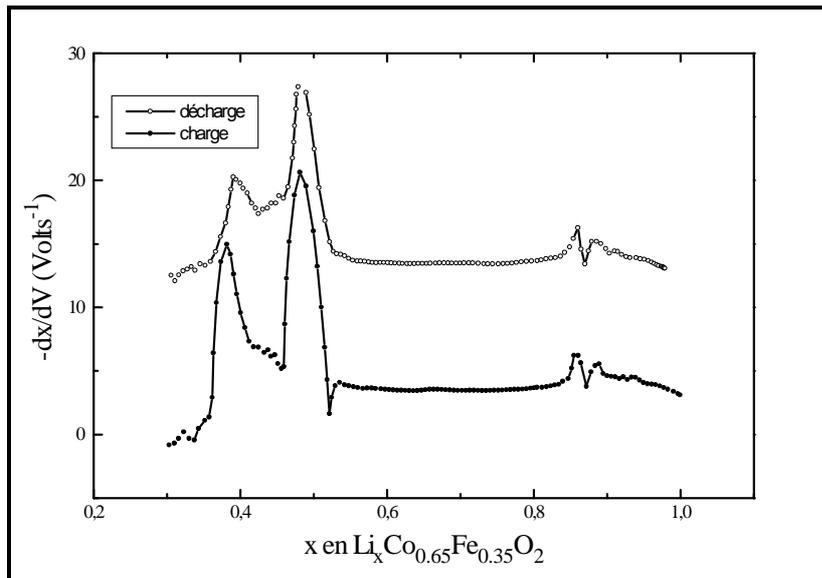
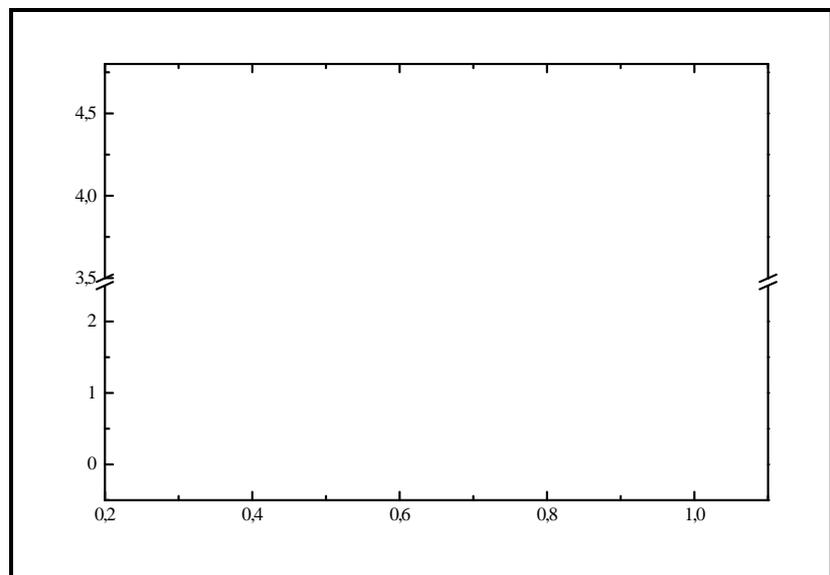


Figure 3.2.28. Dérivées des courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$. (la dérivée de la courbe de décharge est décalée sur l'axe y de 15 unités).

Effectivement entre $x= 0.85$ et $x= 0.52$ il n'existe pratiquement plus la discontinuité provoquée par la distorsion de la maille en $x= 0.58$. Le deux pic à $x = 0.86$ diminue mais on assiste à une intensification très importante du pic à $x = 0.5$.

Comme nous avons pu le constater le composé ayant $y= 0.4$ ne montre plus les mêmes propriétés électrochimiques. Son comportement s'approche à nouveau de LiCoO_2 et ceci nous pouvons l'observer sur la figure 3.2.29, où nous avons tracé la courbe de charge du $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ et la dérivée $-\text{dx}/\text{dV}$.

Figure 3.2.29. Courbe de charge et la dérivée pour $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$.



En général, des composés qui se manifestent comme des solutions solides sur un domaine large de composition en lithium et qui ne présentent pas beaucoup de domaines diphasés sont les meilleurs candidats pour les piles d'intercalation. Les données électrochimiques analysées jusqu'ici nous permettent de conclure que le composé $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$ et même $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ sont des matériaux de cathode ayant d'excellentes qualités. Dans le cas de $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$ notamment, on peut remarquer la densité de charge élevée, manifestée par une force électromotrice des cellules d'intercalation élevée et aussi l'absence (dans le domaine $x=0.5-1$) de transitions structurales importantes qui puisse nuire à la capacité de subir des cycles prolongés de charge-décharge.

b) $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$

Les échantillons desintercalés ne présentent pas de différences notables du point de vue électrochimique, en comparaison des échantillons ayant $x=1$. En règle générale, le comportement pour $y=0.1$ et 0.2 se rapproche de celui des échantillons desintercalés de LiCoO_2 , c'est à dire que par une désintercalation située entre $x=0.5$ et 0.8 nous pouvons augmenter les propriétés électrochimiques par la diminution de l'ordre partiel et par l'induction des lacunes dans les sous-réseaux de lithium et d'oxygène.

Pour des taux de desintercalation plus avancés ($x < 0.5$), les composés ne retrouvent plus les capacités du produit initial, comme nous le constatons en analysant la figure 3.2.30.

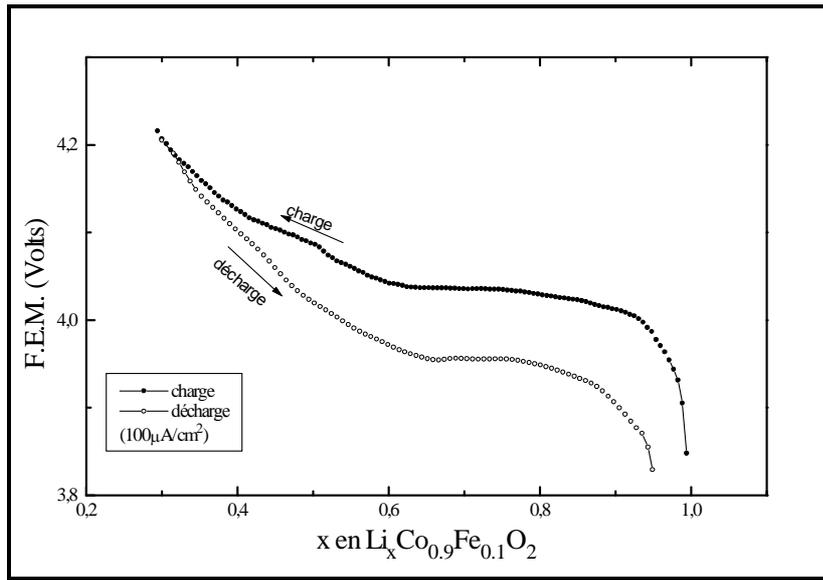


Figure 3.2.30. Charge-décharge à l'équilibre de $\text{Li}_{0.46}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (préalablement déchargé à $x = 1$).

La figure 3.2.31 représente les dérivées des deux courbes tracées sur la fig.3.2.30. Les caractéristiques du composé $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ peuvent donc être retrouvées dans le comportement électrochimique de ses composés desintercalés, comme nous pouvons le constater: l'existence des transitions ordre-désordre autour de $x = 0.86$ et $x = 0.5$ et les domaines de distorsion de la maille autour de $x = 0.58$ et $x = 0.4$. Pour des valeurs de $y = 0.3$ et 0.4 , la désintercalation chimique ne paraît pas apporter un changement important dans le comportement électrochimique ultérieur.

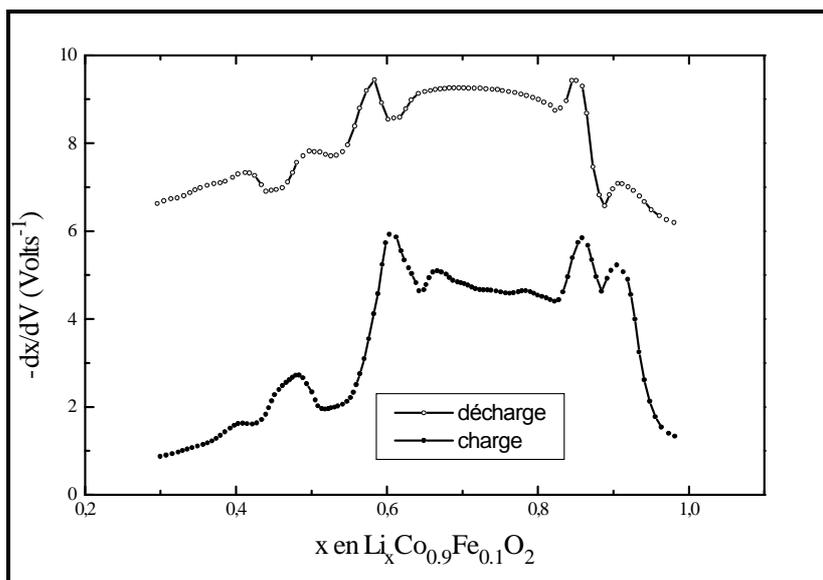


Figure 3.2.31. Dérivées des courbes de charge-décharge du $\text{Li}_{0.46}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (déchargé à $x=1$).

A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure 3.2.32 les courbes de 1-ère décharge des trois composés préparés à partir de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ par desintercalation chimique.

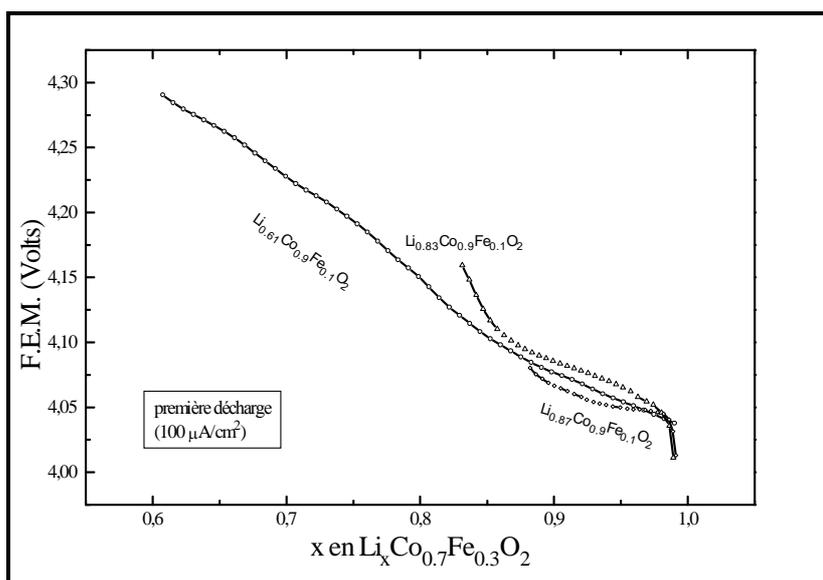


Figure 3.2.32. Première décharge des composés desintercalés de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$.

Nous pouvons constater que les courbes suivent l'allure des courbes de décharge de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$. Ceci est valable aussi pour les charges et les décharges ultérieures: sur la figure 3.2.33 nous avons tracé les courbes de

charge-décharge à l'équilibre pour le composé $\text{Li}_{0.61}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, déchargé au préalable à $x=1$.

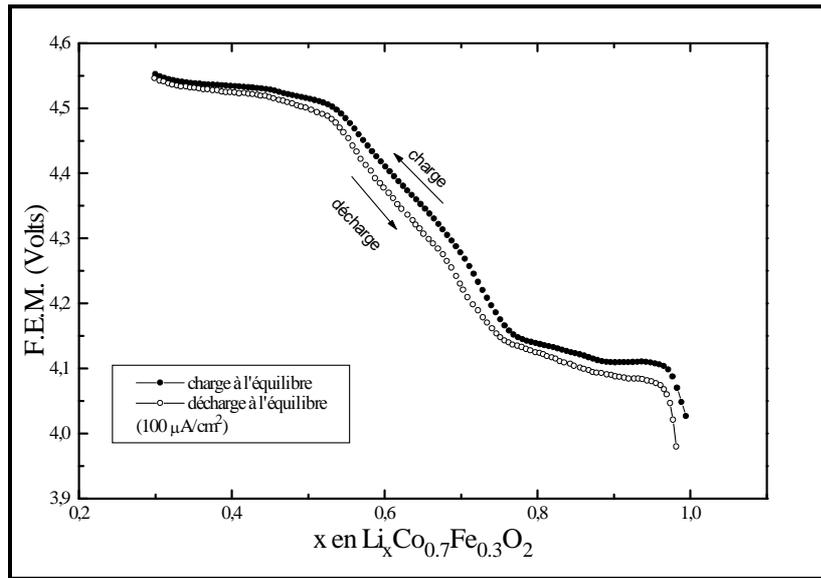
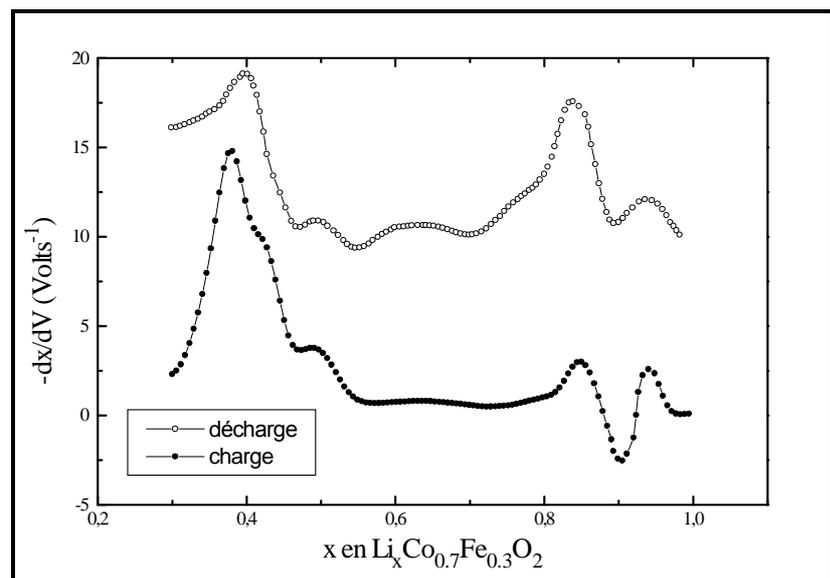


Figure 3.2.33. Courbes de charge-décharge à l'équilibre de $\text{Li}_{0.61}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ déchargé en préalable.

Sur les dérivées $-dx/dV$ des courbes tracées ci-dessus on retrouve dans ce cas, comme dans le composé non-soumis à la désintercalation, les mêmes pics (figure 3.2.34).

Figure 3.2.34. Dérivées des courbes de charge-décharge de $\text{Li}_{0.61}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ déchargé en préalable. (la dérivée de la courbe de décharge est décalé sur l'axe y de 10 unités).



Concernant l'aspect de la diffusion ionique des ions de lithium dans les structures de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ nous avons interprété les variations des « tensions transitoires » (TT) pendant les charges à l'équilibre,

qui nous ont donné des indications sur les coefficients de diffusion ionique dans les matériaux étudiés. Conformément à l'équation II-8, la variation de la tension d'une cellule en circuit ouvert (pendant la coupure du courant) est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du temps par un facteur qui contient le coefficient de diffusion des ions de lithium dans le matériau, sous la forme: $\Delta V = \text{const} \cdot (D_i \cdot t)^{-1/2}$.

Sur la figure 3.2.35 nous avons tracé les variations de la chute de tension (tension transitoire) pendant la coupure du courant à une valeur de x déterminée (ici $x = 0.6$) en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps.

La pente de la droite de la tension transitoire en fonction de $1/\sqrt{t}$ nous relie au coefficient de diffusion ionique. Les facteurs qui interviennent dans le calcul complet ne nous sont pas accessibles (taille des cristaux, épaisseur effective de l'échantillon etc), raison pour laquelle nous avons procédé à une analyse semi-quantitative, en considérant que le coefficient de diffusion est directement proportionnel à la tangente des droites examinées, en considérant donc $D = \text{const} \cdot \text{tg} \alpha$, où $\text{tg} \alpha$ est la pente des droites $TT = f(1/\sqrt{t})$.

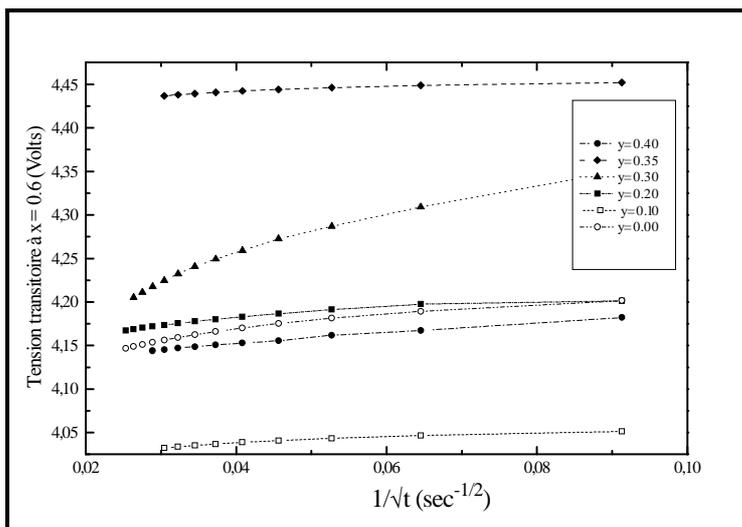


Figure 3.2.35. Chute de tension pendant une coupure du courant de charge à $x = 0.6$, en fonction de $1/\sqrt{t}$.

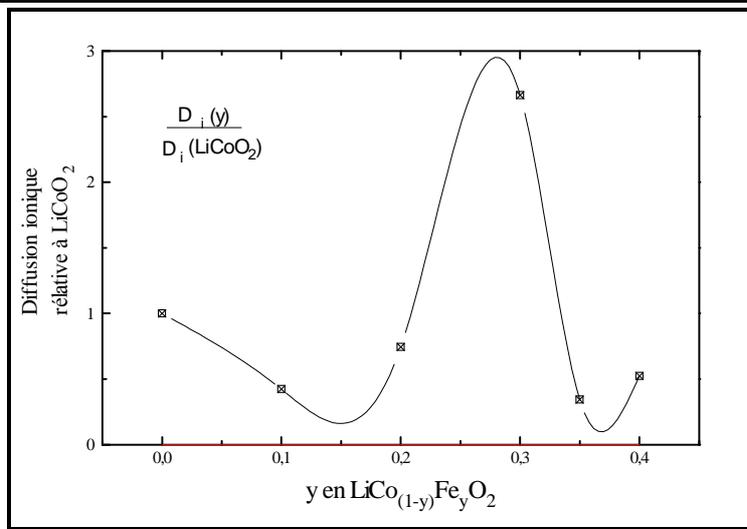


Figure 3.2.36. Evolution de la diffusion ionique en $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

Ceci nous permet de comparer la diffusion ionique dans les matériaux $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$, en corrélation avec celui du LiCoO_2 , par le simple rapport entre les pentes des droites. On obtient une représentation graphique (figure 3.2.36) sur laquelle on constate que la meilleure conductivité ionique est atteinte dans un domaine de substitution $0.2 < y < 0.35$ ayant un maximum centré sur $y = 0.3$. Cette constatation est en accord avec les évolutions des distances dans la maille de LiCoO_2 dopé par le fer où nous avons pu voir qu'entre $y = 0.2-0.3$ il se produit un élargissement plus accentué du gap de van der Waals, qui facilite le déplacement des ions de lithium.

D'autre part, dans les échantillons désintécalés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ la diffusion ionique suit des variations montrées sur la figure 3.2.37 et 3.2.38.

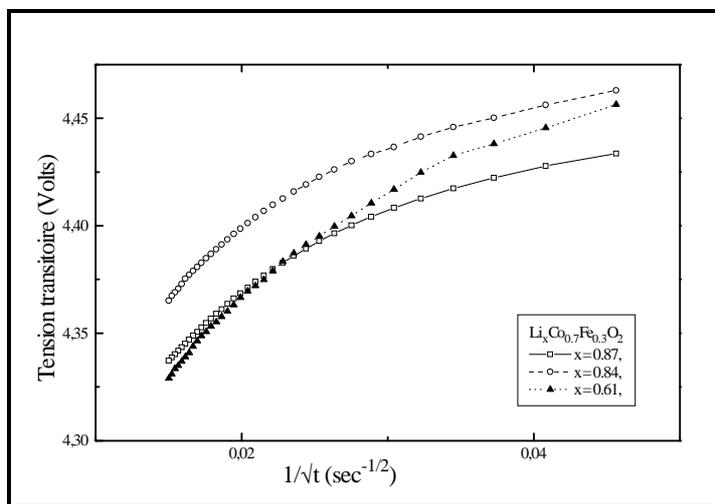


Figure 3.2.38. Variation de la tension transitoire pour $\text{Li}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$.

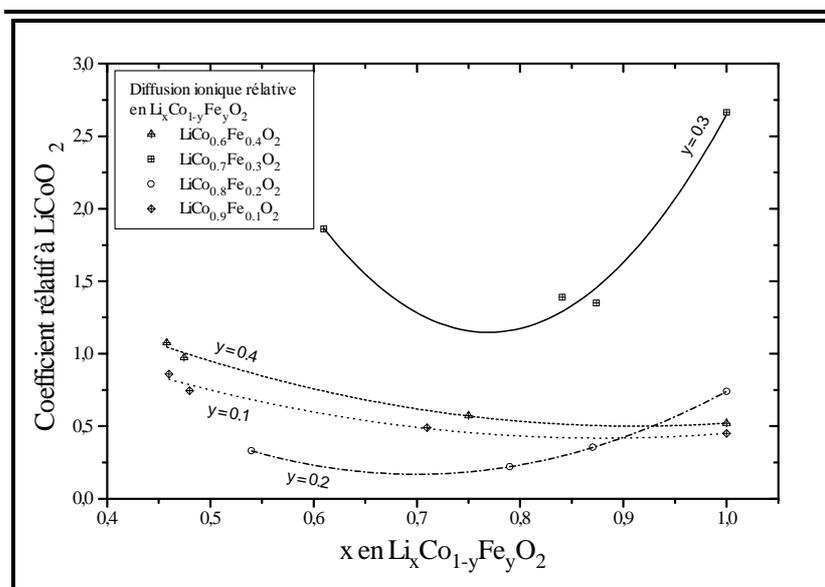


Figure 3.2.40.
Evolution de la diffusion ionique pendant la charge à l'équilibre en $\text{Li}_x\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$.

Nous remarquons que, d'une certaine manière, la facilité de déplacement des ions de lithium suit un comportement analogue à celui présent dans les échantillons de Li_xCoO_2 . On constate également que la désintercalation chimique induit des changements permanents dans les structures des composés, en général par l'augmentation du coefficient de diffusion, probablement par la désorganisation produite au sein des matériaux et par les lacunes créées dans le réseau. Les composés substitués à $y=0.2$ et $y=0.3$ semblent présenter des meilleures conductivités ioniques seulement pour des taux de désintercalation $x < 0.7$ environ.

Les cyclages en continu des composés de substitution $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ sont intéressants pour les applications industrielles qui demandent des sources secondaires capables de résister à plusieurs centaines de cycles de décharge-recharge. Du point de vue théorique cette étude offre moins d'informations que la méthode dite « à l'équilibre » parce que les surcharges imposées au système électrochimique pendant une mesure sous courant continu l'éloignent de l'état d'équilibre thermodynamique. Les tests préliminaires que nous avons effectués de ce point de vue nous indiquent que LiCoO_2 substitué au fer est capable de supporter des charges-décharges répétées. Des études plus approfondies sont nécessaires pour rassembler des résultats plus concrets. Nous avons tracé sur la courbe 3.2.39 quatre cycles de charge-décharge pour $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$, qui nous a semblé le plus prometteur pour un cyclage en continu.

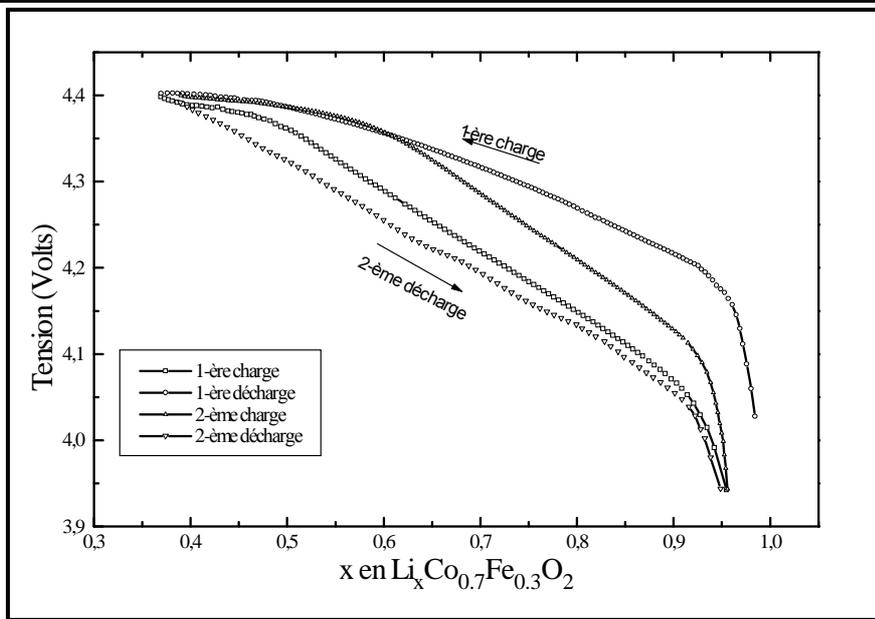


Figure 3.2.39. Deux cycles complets de charge-décharge en continu pour $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ sous 0.5 mA/cm^2 .

3.2.5. ETUDE DE LiFeO_2 (α , β ET γ).

Synthèse.

LiFeO_2 est un oxyde double qui représente un cas à part parmi les composés du même type de la série 1-ère série des éléments de transition. Il se ressemble à LiScO_2 en ce qui concerne les propriétés structurales (voir fig. 1.3 et chap.I.) bien qu'il existe des différences dans les formes allotropiques des deux composés.

La forme la plus stable est la forme haute-température, obtenue à 700°C , qui est une structure cubique type NaCl (en fait une variation de la structure de FeO) avec un paramètre de maille $a = 4.151 \text{ \AA}$. Les ions de lithium et de fer se trouvent placés de façon désordonnée sur les sites cristallographiques cationiques, alternant avec les ions d'oxygène.

Les deux autres formes sous lesquelles peut se présenter LiFeO_2 sont toutes les deux quadratiques.

La forme γ présente l'arrangement ordonné des cations de la forme α et elle est obtenue par un recuit prolongé entre 500 et 650°C . Elle est du type surstructure de NaCl , isostructurale de LiScO_2 , quadratique de paramètres $a = 4.057 \text{ \AA}$ et $c = 8.759 \text{ \AA}$ (figure 1.3).

La forme β -LiFeO₂, métastable, intermédiaire entre la forme α et γ , résulte d'un chauffage prolongé de la forme γ à moins de 450°C. Elle est supposée être soit quadratique de paramètres $a= 4.10 \text{ \AA}$ et $c= 4.28 \text{ \AA}$, soit, selon les dernières études (voir chap. 1.2), elle serait monoclinique, de paramètres $a= 8.571 \text{ \AA}$, $b= 11.59 \text{ \AA}$, $c= 5.147 \text{ \AA}$ et d'angle $\beta= 145.7^\circ$.

Nous avons préparé la forme α du LiFeO₂, à partir d'un mélange stoechiométrique de Li₂CO₃ et Fe₂O₃, chauffé au four à 700°C à l'air pendant 24 heures. Deux échantillons de ce produit ont été recuits respectivement pendant 2 jours à 550°C pour générer la forme γ et à 450°C pendant 4 jours pour produire la forme β .

Deux échantillons de chaque forme ont été soumis à la desintercalation chimique avec, respectivement, une solution de brome 5M dans l'acétonitrile et chlore gaz dans l'acétonitrile.

Discussion.

Sur la figure 3.2.40 nous avons représenté les spectres expérimentaux des trois formes du LiFeO₂.

Les spectres de diffraction RX ont été analysés par la méthode de Rietveld, ce qui nous a conduit à trouver les paramètres de maille et les distances interioniques.

Sur la figure 3.2.41 nous avons montré à titre d'exemple les spectres obtenus par l'affinement Rietveld de α -LiFeO₂.

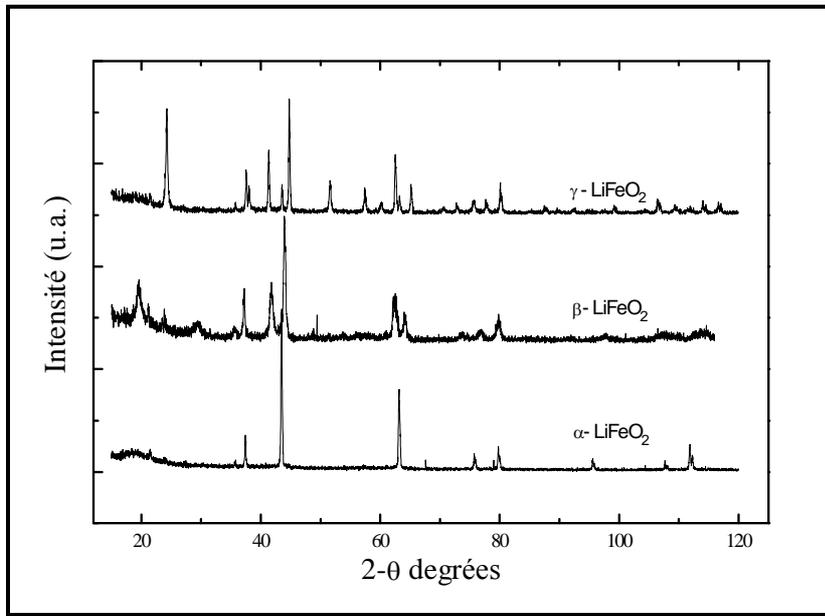


Figure 3.2.40. Spectres expérimentaux des trois formes cristallographiques de LiFeO_2 .

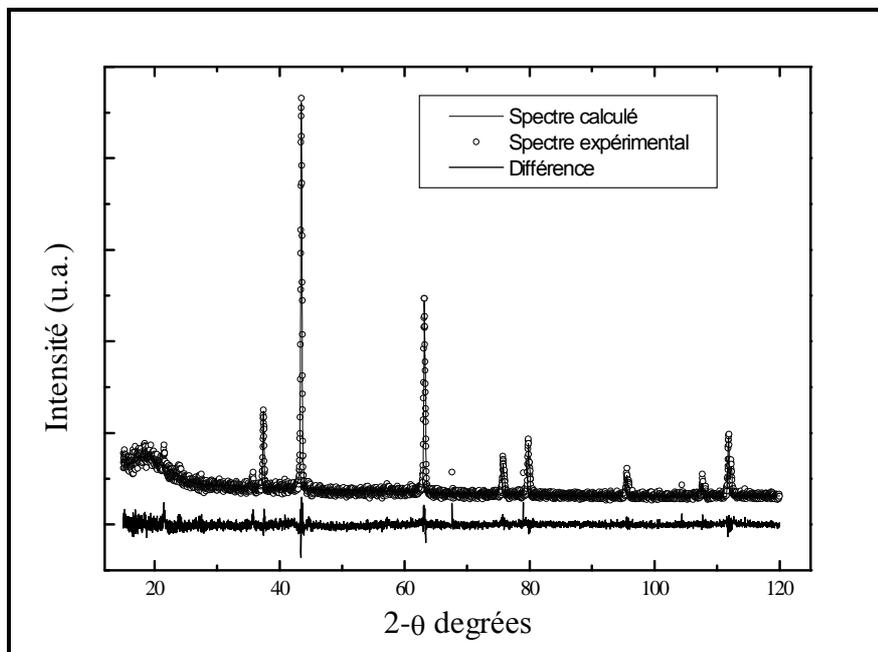


Figure 3.2.41. Affinement Rietveld de $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

La désintercalation chimique ou électrochimique de LiFeO_2 , indépendamment de sa forme structurale, est très difficile à obtenir. Les composés sont très résistants à l'oxydation, probablement à cause de la structure non-lamellaire.

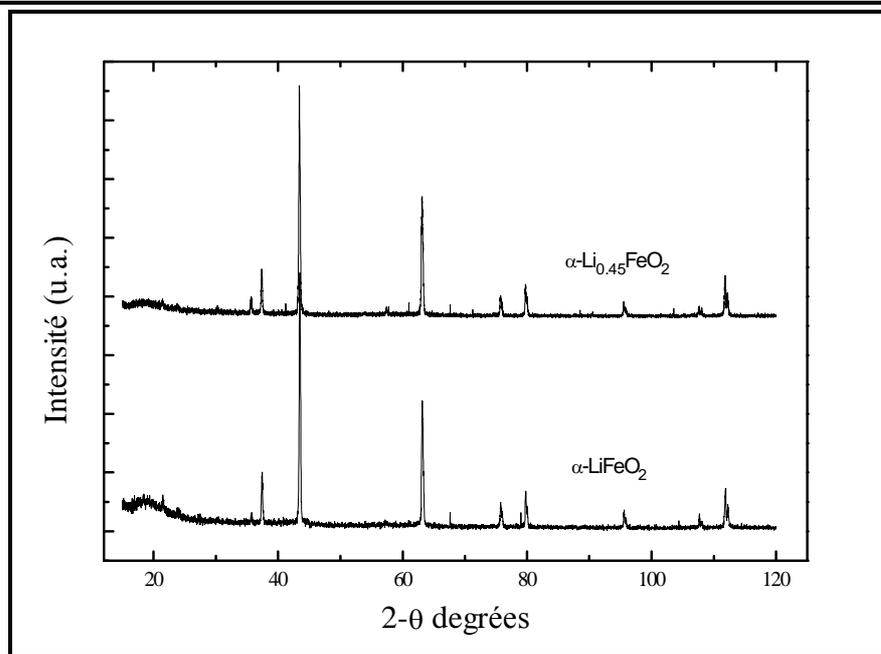


Figure 3.3.42. Les spectres de diffraction RX de α -LiFeO₂ et α -Li_{0.45}FeO₂.

La réaction avec une solution 5M de brome dans l'acétonitrile produit, dans le cas des trois formes cristallographiques, α , β et γ , des composés Li_{0.45}FeO₂. Sur les figures 3.2.42 et 3.2.43 nous avons représenté les spectres de α -LiFeO₂ et α -Li_{0.45}FeO₂, respectivement de γ -LiFeO₂ et γ -Li_{0.45}FeO₂. Comme on peut le constater, les spectres ne présentent pas de différences notables, donc du point de vue structural il ne semble pas y avoir de changements importants dans la maille des composés Li_xFeO₂.

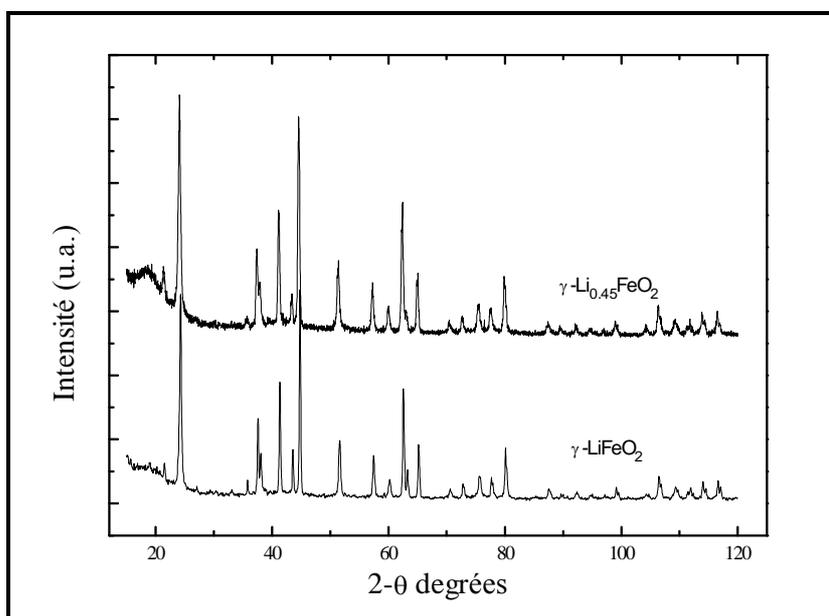


Figure 3.2.43. Les spectres de diffraction RX de γ -LiFeO₂ et γ -Li_{0.45}FeO₂.

Nous avons effectué l'affinement Rietveld des composés de départ et des composés desintercalés et nous avons constaté qu'effectivement les mailles ne sont pas modifiées.

A titre d'exemple, sur la figure 3.2.44 nous avons tracé les spectres résultant par affinement Rietveld de $\alpha\text{-Li}_{0.45}\text{FeO}_2$.

Le fait qu'il n'y a pas de différences évidentes entre les spectres des composés desintercalés et ceux des composés de départ nous a conduit à penser que la réaction d'oxydation ne se répercute pas sur les ions de Fe^{3+} , qui sont très difficilement oxydables dans une structure tridimensionnelle de ce type, les ions de lithium étant empêchés de se déplacer et la conduction électrique étant très réduite.

L'analyse chimique de l'oxygène et, indépendamment, l'affinement Rietveld du taux d'occupation des sites d'oxygène nous ont montré qu'en fait l'oxydation se répercute uniquement sur les ions d'oxygène, qui passent à l'état peroxydique. Les formules exactes des composés desintercalés sont plutôt $\text{Li}_{0.45}\text{FeO}_{2.38}$, ce qui signifie que 55% des ions oxygène sont passés à l'état O_2^{2-} .

La meilleure confirmation de notre supposition est apportée par la réaction de desintercalation de LiFeO_2 avec le chlore gazeux, dans le milieu d'acétonitrile. On obtient alors des composés métastables, à caractère très explosif, ce qui prouve l'existence des peroxydes de fer.

Les spectres Mössbauer, de $\alpha\text{-LiFeO}_2$ et de $\alpha\text{-Li}_{0.45}\text{FeO}_2$, ont pratiquement les mêmes paramètres de fit: le déplacement isomérique $\delta = 0.25$ mm/s et le moment quadropolaire $\Delta E_q \approx 0.6$ mm/s, typiquement des valeurs du Fe^{3+} avec une légère distorsion. Ceci nous confirme le fait qu'il n'y a pas de transformation au niveau de la charge portée par les ions de fer.

Cette voie de recherche ne conduisant pas à une application certaine, nous a permis de conclure qu'il n'y avait pas la nécessité d'une étude plus approfondie, nous avons repris une étude consacrée à la synthèse d'une forme lamellaire de LiFeO_2 par un échange ionique entre $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et LiNO_3 fondu [1, 9]. Nous avons préparé $\alpha\text{-NaFeO}_2$ par réaction entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et NaOH fondu, dans une nacelle en nickel, à 450°C , pendant 4 heures. Le

produit de la réaction a été, ensuite, lavé à l'alcool absolu pour enlever l'excès de NaOH et séché dans l'étuve à 120°C.

Un échantillon de α -NaFeO₂ a été mis à réagir avec LiNO₃ fondu (à environ 175-200°C) pendant 10 heures et, après le refroidissement, le produit de réaction a été lavé à l'alcool absolu et séché dans l'étuve à 120°C.

Une autre méthode d'échange ionique a été développée par C. Delmas et collaborateurs [6], utilisée pour préparer la forme O2 du LiCoO₂, consistant dans l'échange ionique de NaCoO₂ avec LiCl, dans méthanol, sous reflux.

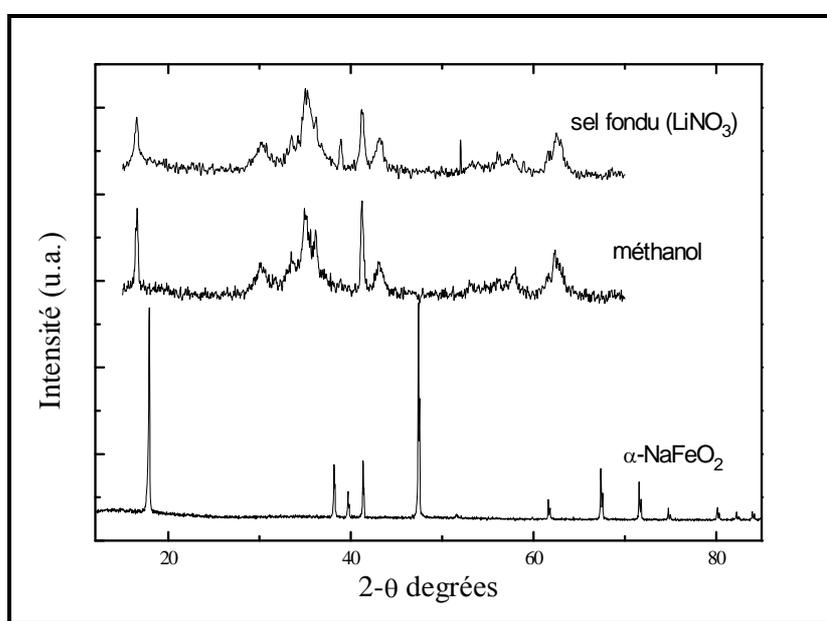


Figure 3.2.44. Spectres de diffraction RX de α -NaFeO₂ et des produits obtenus par échange ionique.

Nous avons donc préparé un deuxième échantillon de α -NaFeO₂ par la réaction du α -NaFeO₂ avec le LiCl dans milieu méthanol, sous reflux à 80°C pendant 3 jours.

Les spectres RX de α -NaFeO₂ et des deux échantillons de LiFeO₂ obtenus par échange ionique sont montrés sur la figure 3.2.44.

La première constatation est que les produits sont très mal cristallisés, ce qui rend très difficile l'affinement Rietveld. C'est pour cette raison que nous n'avons pas opéré de desintercalation chimique avec ces échantillons, l'analyse structurale ne pouvant être très précise.

Sur la figure 3.2.45 nous avons représenté les spectres obtenus par affinement Rietveld d'un échantillon de LiFeO₂ hexagonal obtenu par échange ionique entre α -NaFeO₂ et LiCl dans méthanol.

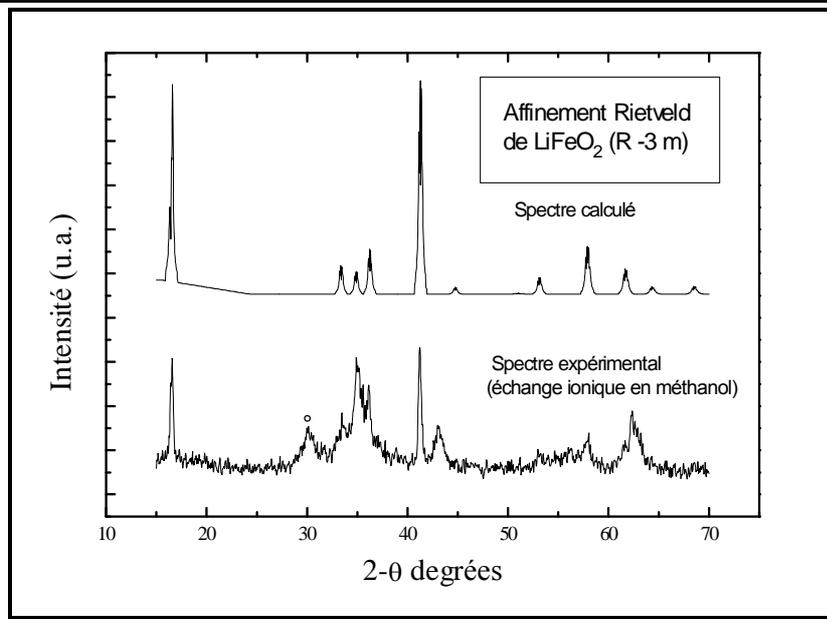


Figure 3.2.45. Affinement Rietveld de LiFeO_2 (forme hexagonale R-3m).

Il résulte des différences notables entre les deux structures. D'abord, par l'introduction des ions de lithium, les paramètres de maille, surtout le paramètre c , augmentent beaucoup, ce qui indique de fortes interactions électrostatiques, non-compensées.

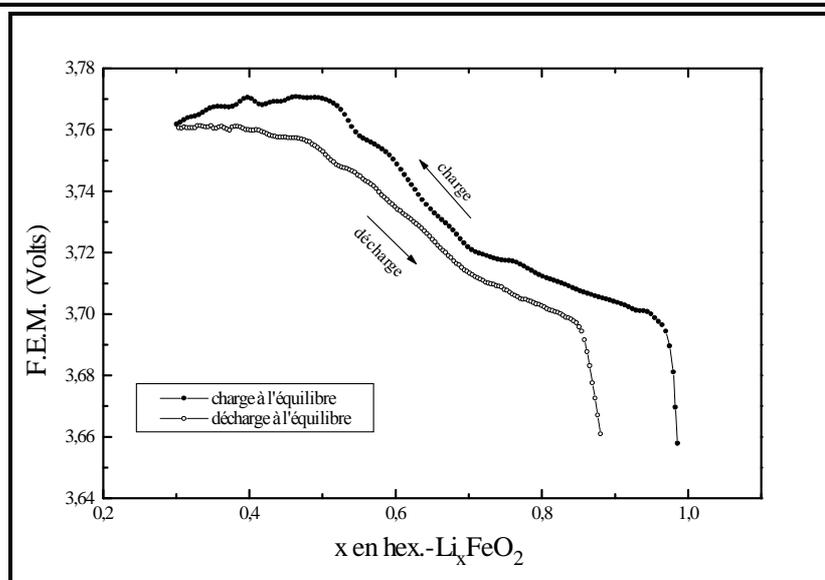
	$\alpha\text{-NaFeO}_2$	LiFeO_2 (R-3m)
paramètre a (Å)	2.6513	3.0058
paramètre c (Å)	14.27737	16.0919
coordonné z(oxygène)	0.2721	0.2376
volume maille (Å ³)	86.917	125.912

Tableau T3.3.5. Paramètres structuraux de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et de LiFeO_2 hexagonal (groupe d'espace R-3m).

L'affinement du taux d'occupation des sites du lithium a montré qu'il peut y avoir un résidu de 10% environ constitué par des ions de Na^+ qui n'ont pas été remplacés pendant l'échange ionique.

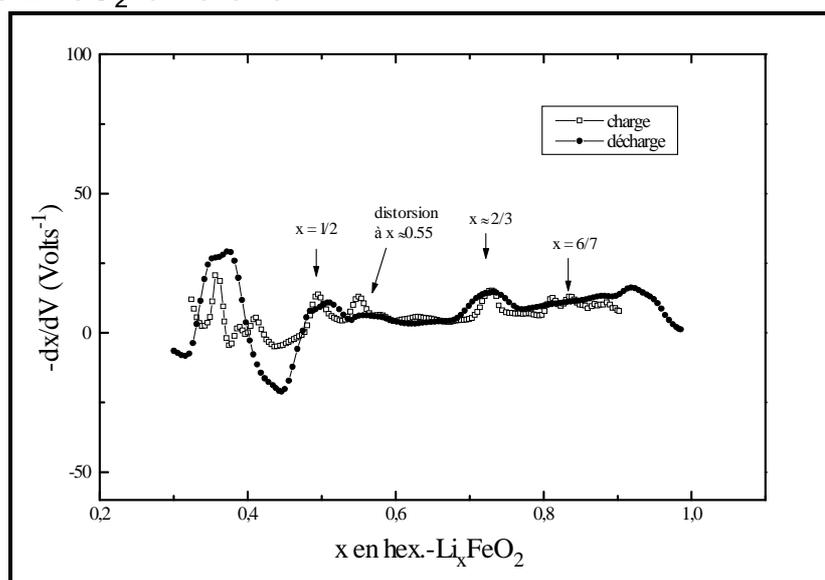
Les tests électrochimiques, montrés sur les figures 3.2.46 et 3.2.47, ont mis en évidence des tensions de charge-décharge inférieures à LiCoO_2 et aux composés substitués au fer.

Figure 3.2.46. Spectres de potentiel électrochimique de LiFeO_2 à structure hexagonale.



Les dérivées $-dx/dV$ montrent clairement les caractéristiques des phases hexagonales, la ressemblance avec les spectres de potentiel électrochimiques de LiCoO_2 étant évidente. Il est fort probable que les ions de Na^+ qui restent insérés dans la structure même après un échange ionique prolongé empêchent le déplacement des ions de lithium dans le gap de van der Waals, ce qui produit une influence négative sur les propriétés cathodiques des phases LiFeO_2 lamellaire.

Figure 3.2.47. Dérivées des courbes de charge-décharge à l'équilibre de LiFeO_2 à structure hexagonale.



Bibliographie Chapitre III-2.

- [1]. K.M. ABRAHAM, Review of Intercalation Positive Electrodes; *Solid State Ionics*, Vol.7, pg. 199-212, (1982).
- [2]. C. BARRIGA, J. MORALES and J.L. TIRADO; Structural Modification Induced by Proton Exchange in $\gamma\text{-LiFeO}_2$; *Mat. Res. Bull.*, Vol.25, pg. 997-1002, (1990).
- [3]. C. BARRIGA et al.; Lithium Ferrite Formation by Precipitation from Fe(III) Solutions; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 77, pg. 132-140, (1988).
- [4]. C.J. CHEN, M. GREENBLATT and J.V. WASZCZAK; Lithium Insertion Compounds of LiFe_5O_8 ; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.64, pg. 240-248, (1986).
- [5]. C.J. CHEN, M. GREENBLATT and J.V. WASZCZAK; Lithium Insertion into Spinel Ferrites; *Solid State Ionics*, Vol. 18 & 19, pg. 838-846, (1986).
- [6]. C. DELMAS, J.J. BRACONNIER and P. HAGENMULLER; A New Variety of LiCoO_2 With an Unusual Oxygen Packing Obtained by Exchange Reaction; *Mat. Res. Bull.*, vol. 17, pg. 117-123, (1982).
- [7]. N.A. GODSHALL, I.D. RAISTRICK and R.A. HUGGINS; Thermodynamic Investigation of Ternary Lithium-Transition Metal-Oxygen Cathode Materials; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 15, pg. 561-570, (1980).
- [8]. M.S. ISLAM and C.R.A. CATLOW; lithium Insertion into Fe_3O_4 ; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 77, pg. 180-189, (1988).
- [9]. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI and M. KOIZUMI; Sodium deintercalation from $\alpha\text{-NaFeO}_2$; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 20, pg. 373-377, (1985).
- [10]. L.A. de PICCIOTTO and M.M. THACKERAY; Lithium Insertion Into the Spinel LiFe_5O_8 ; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 21, pg. 583-592, (1986).
- [11]. L. PLOMP, E.F. SITTERS, C. VESSIES and F.C. ECKES; Polarization Characteristics of Novel Molten Carbonate Fuel cell Cathodes; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No.2, (1991).
- [12]. L. PLOMP, E.F. SITTERS, J.P.P. HUIJSMANS and S.B. van der MOLEN; Research on Alternative MFCF Cathode Materials; *Proceedings Electrochem. Society*, No. 9-16, pg. 247, (1990).

-
- [13]. A. TAUBER, W.M. MOLLER and E. BANKS; Magnetic Ordering in $\text{LiCr}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$; *Journal of Solis State Chemistry*, Vol. 4, pg. 138-152, (1972).
- [14]. M.M. THACKERAY, W.I.F. DAVID and J. B. GOODENOUGH; High Temperature Lithiation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A Mechanistic Study; *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 55, pg. 280-286, (1984).
- [15]. M.M. THACKERAY, W.I.F. DAVID and J. B. GOODENOUGH; Structural Characterisation of the Lithiated Iron Oxides $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ and Li_xFeO_2 ($0 < x < 2$); *Mat. Res. Bull.*, Vol. 17, pg. 785-793, (1982).
- [16]. M. M. THACKERAY and J. COETZER; A Preliminary Investigation of the Electrochemical Performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 Cathodes in High Temperature Cells; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 16, pg. 591-597, (1981).
- [17]. Y. YAMANOBE, K. YAMAGUCHI, K. MATSMOTO and T. FUJII; Magnetic Properties of Sodium-Modified Iron-Oxide Powders Synthesized by Sol-Gel Method; *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 30, No.3, pg. 478-483, (1991).

3.3 ETUDE DE $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ET $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

La substitution du cobalt par le nickel, en LiCoO_2 , a été étudiée en détail, du point de vue de son utilisation dans les piles au lithium. Les composés qui résultent sont isostructuraux de LiCoO_2 et réalisent un domaine continu d'homogénéité pour toute valeur de y comprise entre 0 et 1. LiNiO_2 est différent de LiCoO_2 par le fait qu'il peut exister sous deux formes: une forme hexagonale et une forme cubique type NaCl, isostructurale à NiO (voir chap. 2.3). LiNiO_2 et la solution solide $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ sont très intéressants du point de vue industriel par le coût de production inférieur du nickel par rapport au cobalt. Il faut rappeler qu'ils ont une tension de charge-décharge légèrement plus petite, ce qui évite les problèmes générés par l'oxydation de l'électrolyte, qui sont actuellement loin d'être contrôlés.

Nous nous sommes intéressés, en même temps, à l'étude de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ sous deux formes structurales: les phases hexagonales pures et les phases « pseudo-désordonnées » (les phases ayant une structure intermédiaire entre le LiCoO_2 hexagonal et le LiNiO_2 cubique).

3.3.1. SYNTHESE.

La préparation des phases $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ isostructurales de LiCoO_2 a été faite par réaction à haute température des mélanges stoechiométriques de Li_2CO_3 , CoCO_3 et NiO, correspondant à $y = 0.1, 0.2, 0.3 \dots 0.9, 1.0$. Les réactifs ont été mélangés dans un mortier en agate, placés dans des nacelles en alumine et chauffés à 850°C dans un four tubulaire sous atmosphère d'oxygène pendant 24 heures. Nous avons remarqué qu'on tend à obtenir, par ce procédé, des phases légèrement déficitaires en lithium et la ségrégation de Li_2O_2 (+ Li_2O). Pour éviter ce processus nous avons recuit une deuxième fois, après rébroyage avec un excès de 3% de Li_2CO_3 , à 950°C pendant 10 heures suivies d'un refroidissement lent jusqu'à l'ambiante avec une pente de 10°C par heure. Après cette procédure les spectres RX ne présentent plus les pics de l'impureté (figure 3.3.1).

Une deuxième série a été préparée selon le même procédé, à la seule différence que le refroidissement après chauffage à 950°C a été fait par

trempe dans l'azote liquide. Pour distinguer les deux séries on convient de noter la première par la dénomination RL (refroidie lentement) et la deuxième par TR (trempée).

Les composés des deux séries ont été analysés chimiquement, et leurs spectres RX ont été enregistrés pour caractériser la préparation et en vue d'effectuer l'analyse structurale par la méthode de Rietveld.

La série RL a été soumise à des réactions de desintercalation chimique. Chaque composé correspondant à une valeur de y donnée a été soumis à une réaction respectivement avec le brome, le chlore et le ICl, selon le procédé décrit en 2.1. Les trois produits desintercalés provenant respectivement de chaque composé de la série ont été aussi soumis à l'analyse chimique et à l'analyse par diffraction de rayons X et à l'affinement par la méthode de Rietveld.

3.3.2. ANALYSE PAR DIFFRACTION RX.

L'évolution des spectres RX de la série RL est présentée sur la figure 3.3.1.

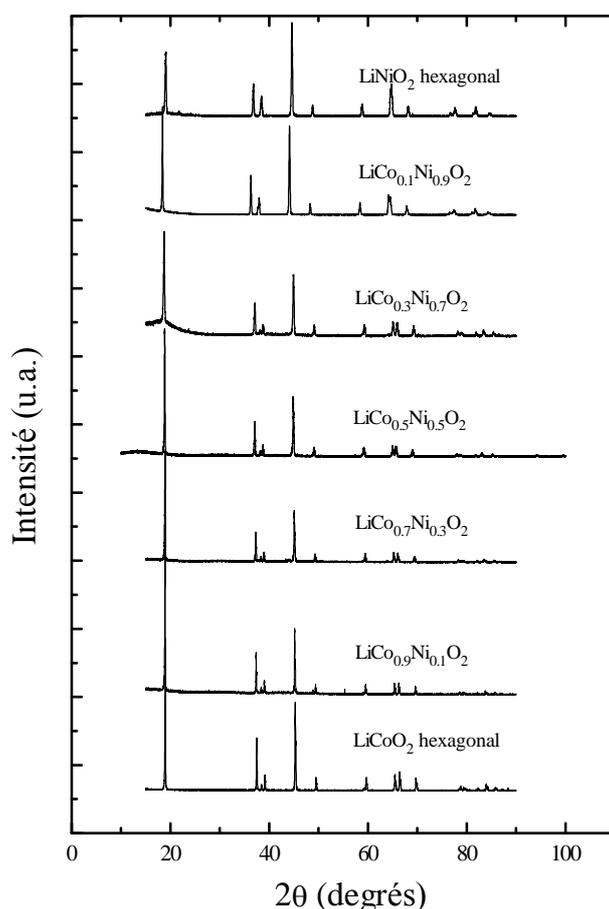


Figure 3.3.1. Evolution des spectres de diffraction RX dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL.

Sur la figure 3.3.2 nous avons tracé les spectres de diffraction RX des composés de la série TR.

Une première observation à faire est liée à l'intensité des pics dans les deux séries. La série obtenue par trempe commence, à partir de $y=0.5$, à présenter d'importantes différences dans l'intensité des raies (003) et (104). Sur la figure 3.3.3 nous avons tracé les spectres de quelques

composés des deux séries, pour mettre en évidence les différences qui existent.

La différence d'intensité des raies ne peut provenir que d'une distribution différente des cations sur les sites. Les ions de lithium ne contribuent pas beaucoup à la réflexion des rayons X sur les plans cristallins donc ce que nous enregistrons c'est plutôt la contribution des ions de Co et de Ni, qui éventuellement sont situés sur les sites de lithium.

Examinons pour le cas de LiNiO_2 : la forme hexagonale est obtenue par un recuit très lent et en conditions strictes concernant l'atmosphère d'oxygène. Cette forme est caractérisée par l'existence du gap de van der Waals qui lui donne le caractère lamellaire.

La forme obtenue par trempe (donc la forme stable à haute température) est la forme cubique type NaCl, qui diffère très peu de la forme hexagonale, sinon par le fait que l'occupation du gap de van der Waals n'est plus assuré que par

les ions Li^+ mais par 50% ions Li^+ et 50% ions nickel.

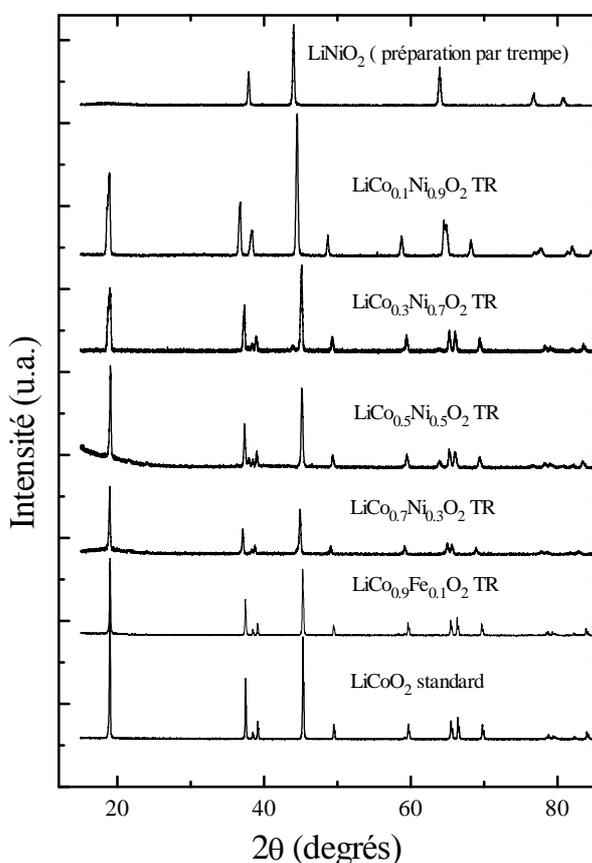


Figure 3.3.2. Evolution des spectres de diffraction RX dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR.

La présence des ions nickel dans le gap de van der Waals, ions qui ne sont plus mobiles comme le lithium, et qui déterminent le caractère tridimensionnel (non-lamellaire) du composé, est en général, caractéristique des phases désordonnées comme LiFeO_2 ou LiScO_2 .

Dans le cas de LiCoO_2 cette situation n'est pas habituelle,

bien qu'une forme structurale quelque peu semblable ait été préparée (la forme dite « low température », qui a environ 6% des ions de cobalt placés sur les sites des ions de lithium).

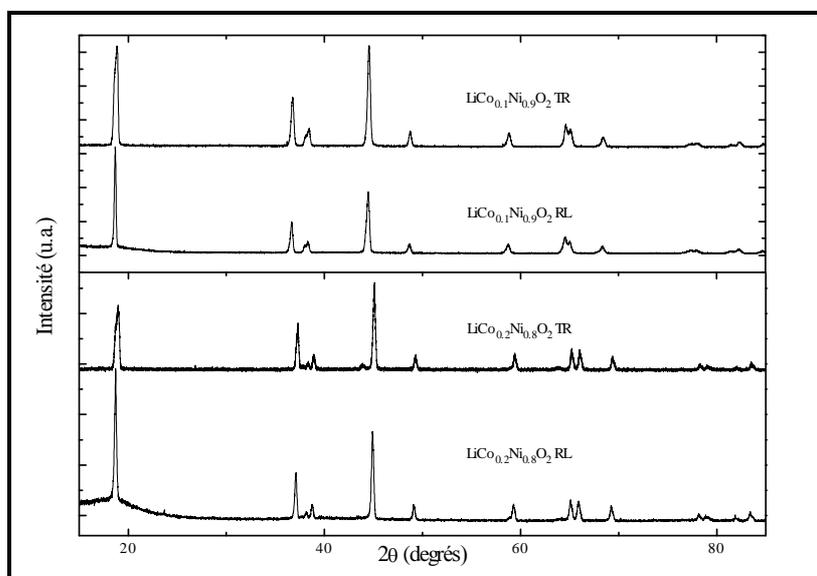


Figure 3.3.3. Différences entre des spectres de diffraction RX de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL et TR.

Ceci explique que, dans la série de substitution du cobalt par le nickel, dans LiCoO_2 , pour les composés riches en cobalt, il n'y a pas des différences suivant la méthode de préparation.

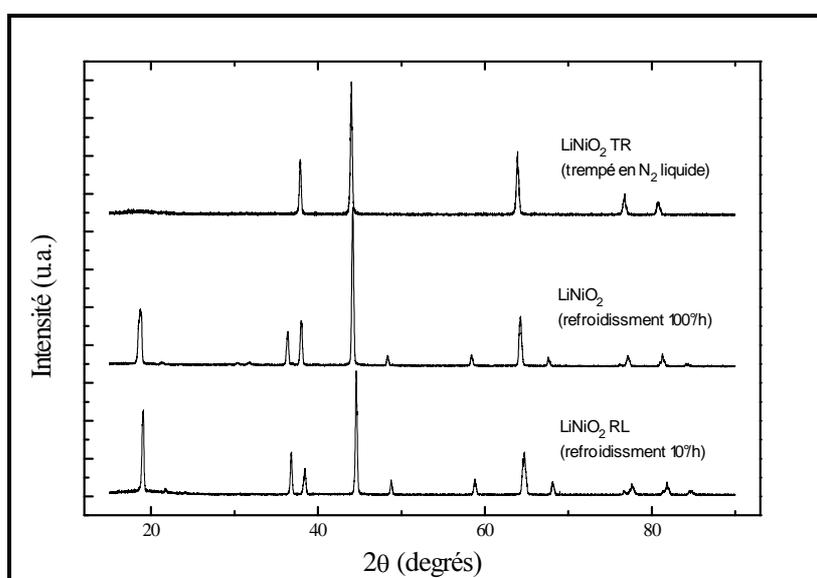


Figure 3.3.4. Effet du traitement thermique sur LiNiO_2 .

La série trempée, vers des compositions riches en nickel, peut donc être affinée par la méthode de Rietveld soit comme des produits diphasés, contenant une certaine proportion du composé lamellaire et du composé cubique, soit comme des produits monophasés lamellaires, mais ayant une distribution partielle des ions de nickel sur les sites des ions lithium. Nous avons préféré ce dernier cas, qui nous semble le plus proche de la structure réelle et qui permet un meilleur affinement.

Sur les figures 3.3.5 et 3.3.6 nous avons représenté les affinements Rietveld de LiNiO_2 sous ses deux formes.

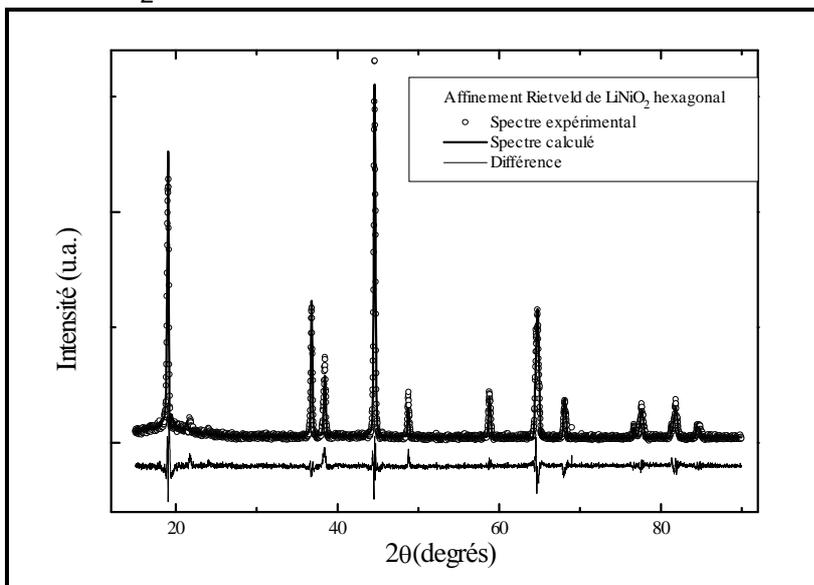


Figure 3.3.5. Affinement Rietveld de LiNiO_2 à maille hexagonale (groupe d'espace R-3m) obtenu par un refroidissement lent et atmosphère contrôlée en oxygène.

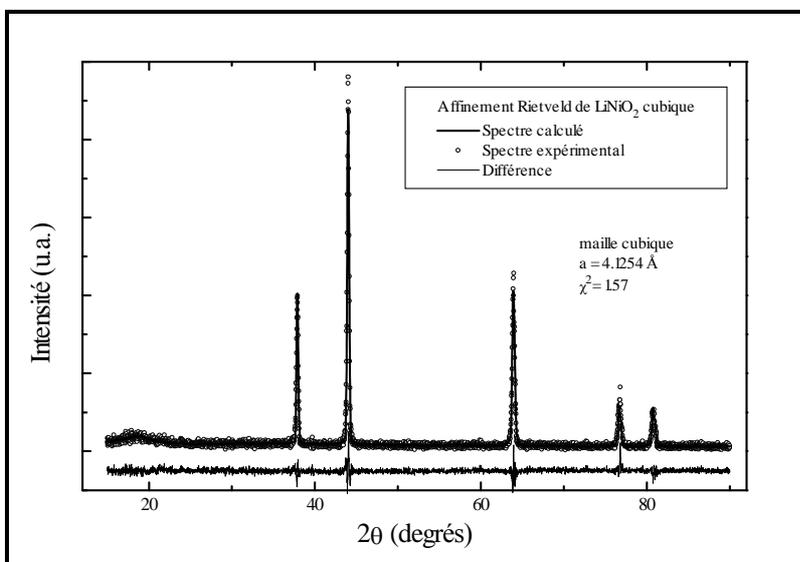


Figure 3.3.6. Affinement Rietveld de LiNiO_2 à maille cubique (groupe d'espace Fm3m) obtenu par trempe de 900°C en azote liquide.

Sur les figures 3.3.7 a, b et 3.3.8 a, b, nous avons tracé les spectres d'affinement Rietveld de deux autres composés, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ appartenant respectivement à la série hexagonale pure (RL) et à la série trempée (TR) afin de mettre en évidence les changements induits par les différences de préparation. Les principaux paramètres structuraux des composés des deux séries sont présentés dans les tableaux T3.3.1 et T3.3.2. Dans le cas de LiNiO_2 cubique nous avons présenté les deux indexations possibles: la première, dans une maille cubique type NaCl, ayant les ions de lithium et de nickel en alternance avec les ions d'oxygène ou, la seconde,

dans une maille hexagonale type LiCoO_2 mais ayant un gap de van der Waals statistiquement rempli de $\frac{1}{2}$ ions de lithium et $\frac{1}{2}$ ions de nickel.

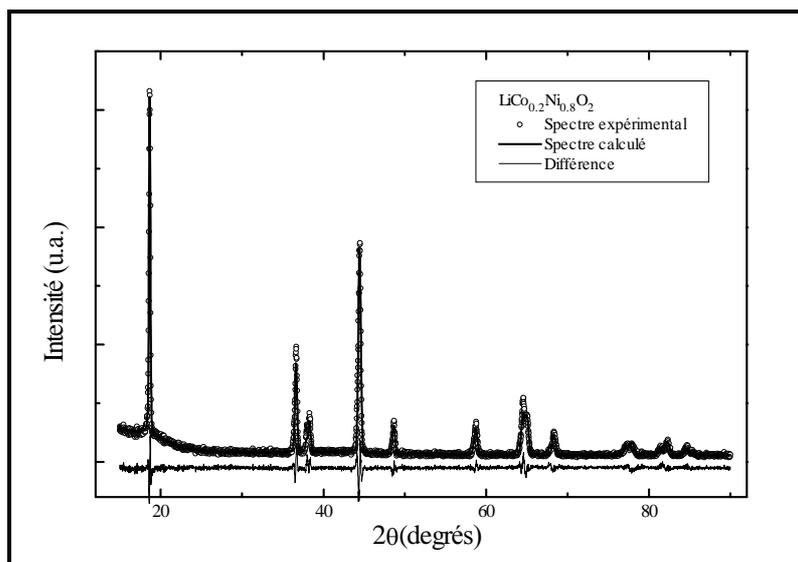


Figure 3.3.7. a)
Affinement Rietveld de
 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ -série RL

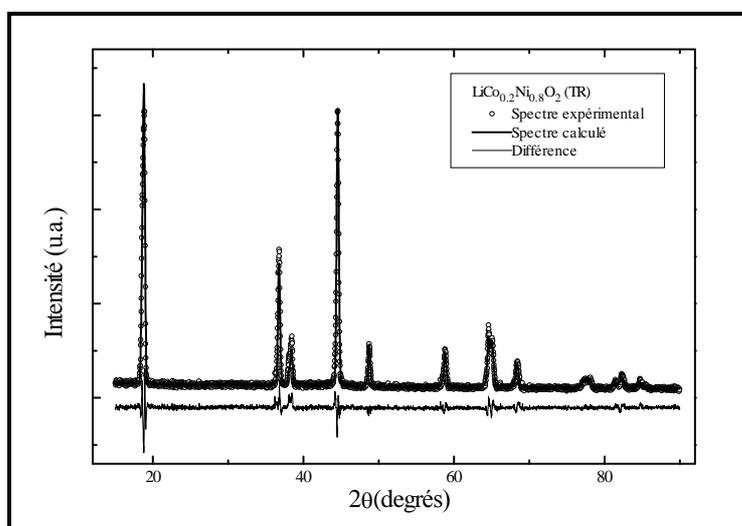


Figure 3.3.7. b)
Affinement Rietveld de
 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ (série TR).

Figure 3.3.8. a)
Affinement Rietveld de
 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (série RL)

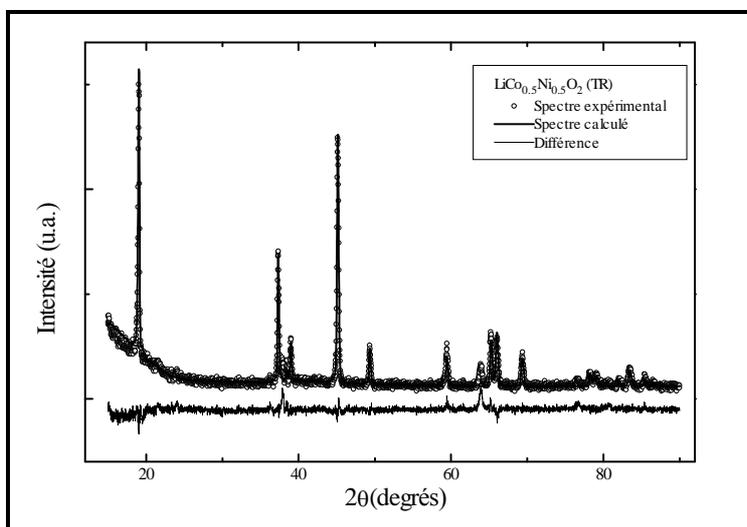
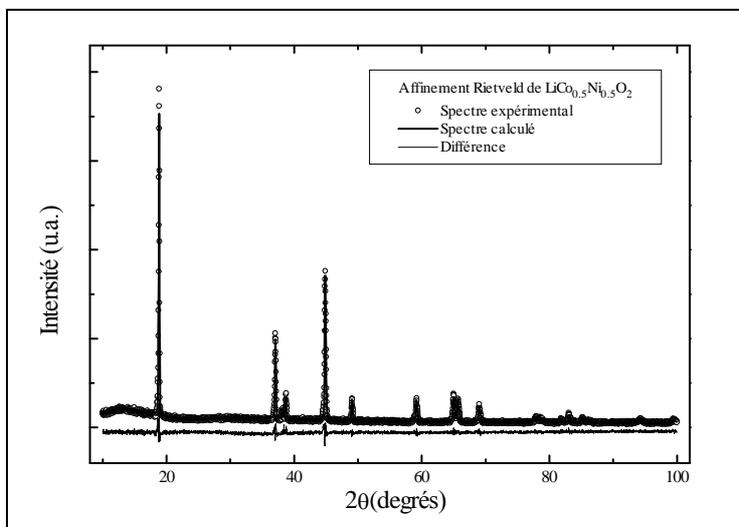


Figure 3.3.8. b)
Affinement Rietveld de
 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (série TR)

y (taux Ni)	2-z (taux oxygène)	param. a (Å)	param. c (Å)	volume maille (Å ³)	coordonné z O ²⁻ en maille
0	2,002	2.8150	14.0551	96.45	0.240(1)
0.1	1,992	2.8181	14.057	96.68	0.240(1)
0.2	1,993	2.8232	14.0759	97.16	0.240(3)
0.3	1,992	2.8268	14.0866	97.48	0.240(8)
0.4	1,990	2.8320	14.0944	97.89	0.241(4)
0.5	1,998	2.8401	14.1152	98.60	0.241(6)
0.6	1,985	2.8606	14.1368	100.18	0.241(9)
0.7	1,981	2.8248	14.0721	97.24	0.240(3)
0.8	1,980	2.8618	14.1636	100.46	0.243(3)
0.9	1,976	2.8717	14.1751	101.24	0.242(8)

1.0	1,970	2.8919	14.2399	103.14	0.239(7)
-----	-------	--------	---------	--------	----------

Tableau T3.3.1. Paramètres de mailles dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL (isostructurale à LiCoO_2).

y (taux Ni)	2-z (taux oxygène)	param. a (Å)	param. c (Å)	volume maille (Å ³)	coordonné z O ²⁻ en maille
0	2,002	2.8150	14.0551	96.45	0.240(1)
0.1	1,991	2.8196	14.0650	96.84	0.241(2)
0.2	1,986	2.8174	14.0655	96.69	0.241(3)
0.3	1,988	2.8510	14.1500	99.61	0.243(5)
0.4	1,980	2.8317	14.0932	97.86	0.241(7)
0.5	1,985	2.8364	14.1130	98.33	0.242(8)
0.6	1,976	2.8555	14.1572	99.97	0.241(9)
0.7	1,963	2.8303	14.0988	97.81	0.240(8)
0.8	1,963	2.8660	14.1777	100.85	0.242(7)
0.9	1,950	2.8761	14.1967	101.71	0.245(2)
1.0 (hexag.)	1,760	2.9182	14.2855	105.35	0.262(6)
1.0 (cubique)	1.760	4.1254	4.1254	70.21	0.2500

Tableau T3.3.2. Paramètres de mailles dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR (remplacement partiel Li?Ni).

En analysant, selon la démarche suivie dans les chapitres précédents, les paramètres de maille des deux séries, tracés sur les figures 3.3.9 et 3.3.10, on observe l'accroissement progressif des deux paramètres, **a** et **c**. Le paramètre **c** suit une droite d'équation $c = 14.04 + 0.152y$ qui présente une forte discontinuité en $y = 0.7$ où il prend la valeur 14.072 Å. Le paramètre **a** évolue selon une loi parabolique d'équation $a = 2.818 - 0.002y + 0.1817y^2$ ayant lui aussi un point de minimum en $y = 0.7$ et $a = 2.8246$ Å.

Dans la série obtenue par trempe on peut remarquer aussi l'existence de cette discontinuité dans les paramètres de maille de $y = 0.7$ mais aussi l'apparition d'un deuxième point qui ne suit pas la variation régulière, pour $y = 0.3$ (voir figure 3.3.10, montrant l'évolution des paramètres dans la série trempée). Dans ce cas, tant le paramètre **a** que le paramètre **c** suivent une

variation parabolique d'équations, respectivement $a = 2.823 - 0.0343y + 0.1287y^2$ et $c = 14.07 - 0.002y + 0.1817y^2$.

Nous remarquons la forte ressemblance avec le cas de la substitution du cobalt par le fer dans LiCoO_2 : en partant de LiNiO_2 par la substitution avec du cobalt, les composés à 0.3 Co et 0.7 Ni présentent, très probablement, une transition ordre-désordre autour de la valeur de $1/3 = 0.33$, tout comme nous l'avons remarqué en $\text{LiCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_2$. Dans la série obtenue par trempe en azote liquide, nous observons aussi la transition correspondant à l'organisation d'un sous-réseau de $1/3$ ions de Ni et $2/3$ ions de Co.

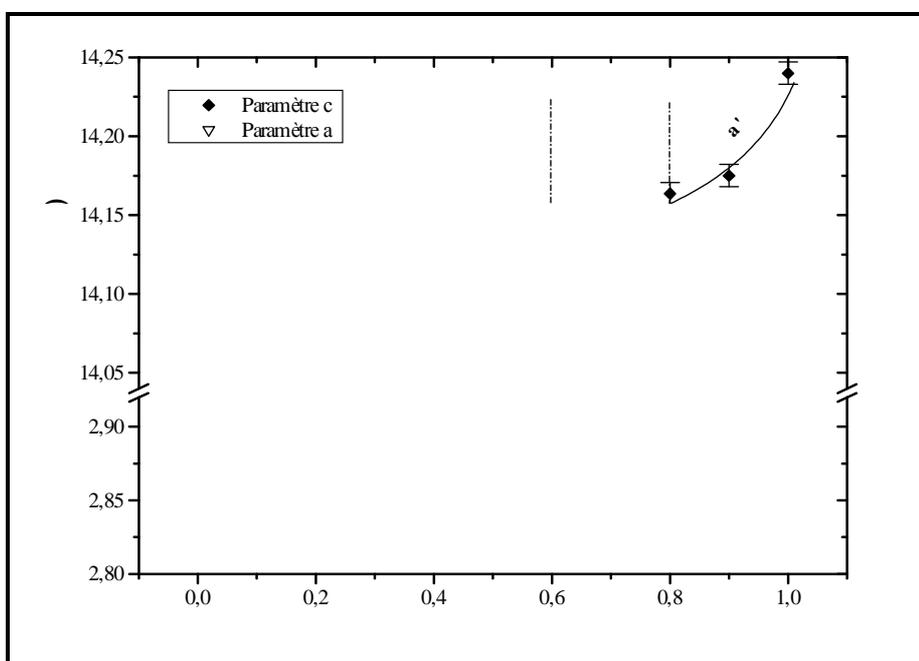


Figure 3.3.9. Variations des paramètres de maille dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL.

La différence de comportement par rapport à la série RL vient du fait que, à haute température, la différence d'énergie des états ordonnés et désordonnés est plus grande, ce qui permet de mettre en évidence, dans un système « figé » par trempe, de la transition ordre-désordre dans le sous-réseau de Co-Ni à $1/3$ Ni et $2/3$ Co ($y = 0.3$ en $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$).

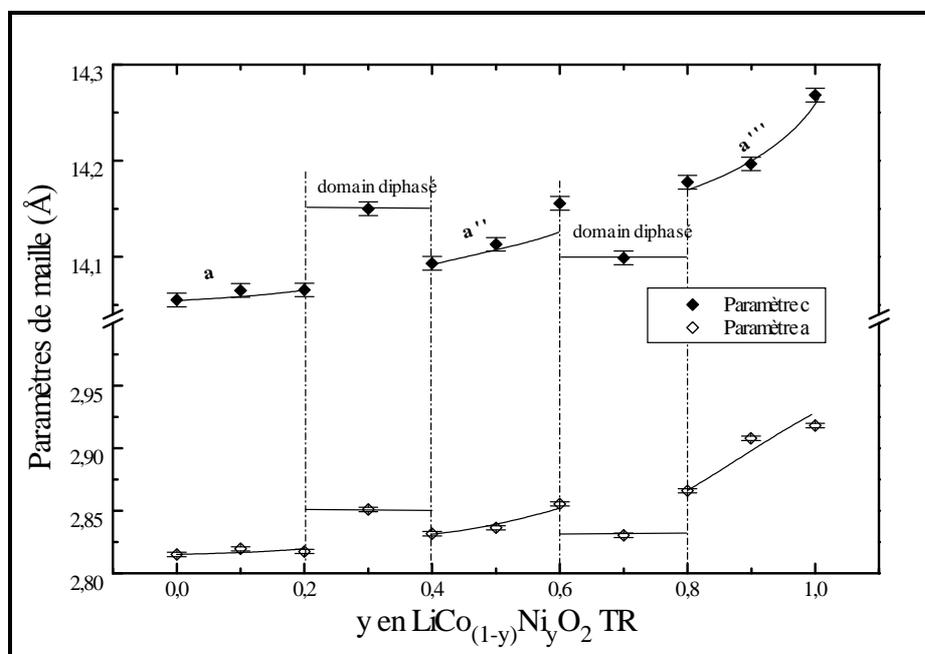
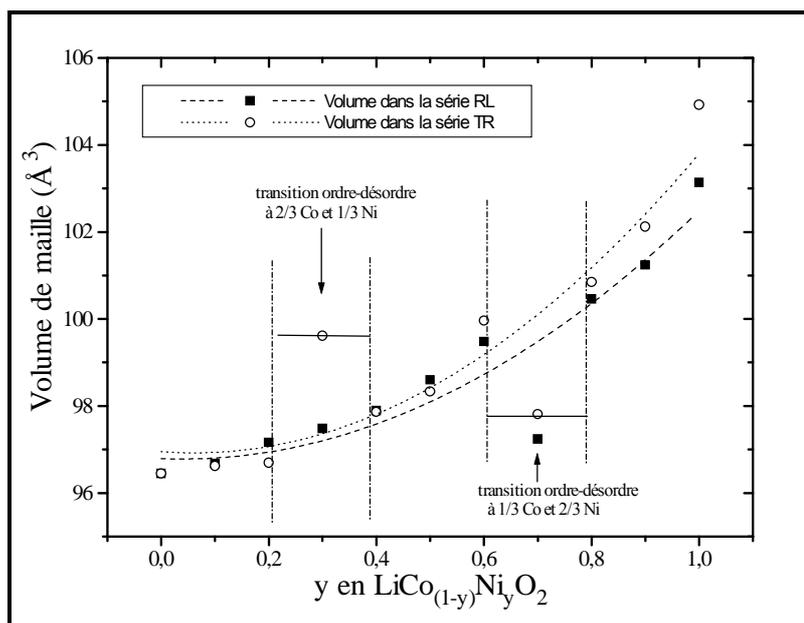


Figure 3.3.10. Variations des paramètres de maille dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR.

On retrouve ces points de discontinuité sur toutes les courbes montrant les variations des différents paramètres structuraux: ainsi, sur la figure 3.3.11 nous avons tracé l'évolution du volume de la maille en fonction de y , pour les deux séries.

Figure 3.3.11. La variation du volume de maille dans les séries $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL et TR.



Nous observons les mêmes types de variations dans les deux cas, le volume de la maille des composés trempés étant légèrement plus grande. Pour la même valeur de y , les paramètres de maille et le volume de la maille prennent des valeurs plus grandes pour $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ que pour $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

y	distance Li-O (Å)	distance Co-O (Å)	distorsio n (%x10 ²)	remplacem ent Ni?Li	? ²	facteur R	facteur R _{Bragg}
0	2.093	1.902	15.98	0.012	1.3	3.5	3.1
0.1	2.096	1.926	15.95	0.011	1.97	7.23	4.54
0.2	2.091	1.932	15.29	0.013	1.50	4.77	3.72
0.3	2.089	1.937	13.73	0.015	2.10	6.06	5.53
0.4	2.089	1.951	11.95	0.01	5.52	8.32	11.5
0.5	2.091	1.951	11.36	?	2.21	9.06	8.49
0.6	2.097	1.964	10.40	0.010	1.67	4.00	5.93
0.7	2.091	1.932	15.26	0.018	1.85	6.32	7.06
0.8	2.087	1.977	7.14	0.024	2.63	5.31	6.57
0.9	2.103	1.972	10.12	0.037	3.63	3.52	4.60
1.0	2.137	1.967	16.68	0.049	3.20	5.98	8.91

Tableau T3.3.3. Paramètres de mailles dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL.

y	distance Li-O (Å)	distance Co-O (Å)	distorsio n (%x10 ²)	remplacem ent Ni?Li	? ²	facteur R	facteur R _{Bragg}
0	2.093	1.921	15.98	0.0120	1.30	3.50	3.1
0.1	2.081	1.936	12.60	0.017	2.18	5.43	7.62
0.2	2.079	1.936	12.34	0.020	1.14	6.44	6.09
0.3	2.079	1.972	6.77	0.025	1.37	5.15	7.03
0.4	2.083	1.947	11.14	0.028	1.89	5.26	6.08
0.5	2.077	1.958	8.37	0.020	3.34	7.65	11.9
0.6	2.096	1.963	10.49	0.040	1.75	5.26	5.97
0.7	2.091	1.940	13.72	0.031	1.79	6.17	7.64
0.8	2.095	1.975	8.47	0.056	3.07	5.71	6.36
0.9	2.079	2.000	3.64	0.091	2.43	4.27	4.81
1.0 hex.	2.172	1.965	23.62	0.485	2.96	15.1	16.2
1.0 cub.	2.0627	2.0627	--	0.5	1.57	2.93	3.80

Tableau T3.3.4. Paramètres de mailles dans la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR (remplacement partiel Li?Ni).

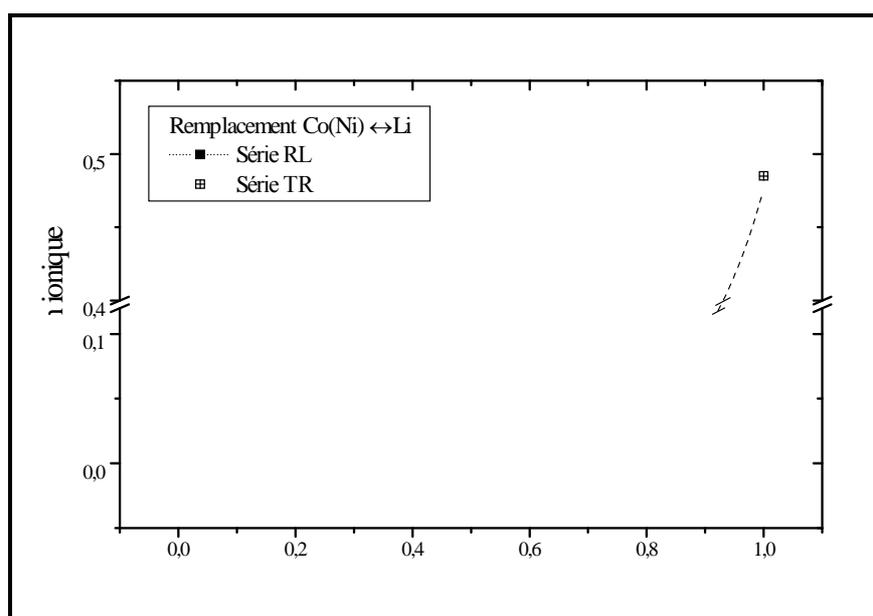
Dans les tableaux T3.3.3 et T3.3.4 nous avons porté les paramètres structuraux des deux séries et les facteurs de qualité de l'affinement Rietveld. Une première remarque concerne la différence de l'occupation des sites dans les composés des deux séries: par un refroidissement lent on favorise une séparation plus nette entre les sous-réseaux du lithium et du Co(Ni).

A haute température les ions de lithium et de nickel sont assez mobiles et ils occupent les sites stables thermodynamiquement à cette température (désordonnés). Par un refroidissement très brusque on « fige » des phases qui présentent de fortes taux de substitution Ni?Li.

Sur les figures 3.3.12 nous avons représenté le taux de remplacement des ions de lithium sur leurs sites par des ions de nickel et de cobalt. On peut remarquer que, vers de compositions riches en nickel, le taux de remplacement augmente beaucoup. Ceci nous indique que ce processus est dû plutôt à des ions Ni qu'à des ions cobalt.

Sur les figures 3.3.13 et 3.3.14 nous avons tracé les variations des distances Li-O et Co(Ni)-O dans les octaèdres LiO_6 , respectivement Co(Ni)O_6 en fonction de y .

Figure 3.3.12.
Remplacement
réciproque des
ions Co(Ni)?Li.



On peut remarquer que, dans les deux cas, la distance Li-O reste pratiquement constante entre $y=0$ et $y=0,8$, pour augmenter rapidement ensuite.

Les valeurs dans la série TR présentent une dispersion plus grande, probablement à cause du degré de désordre accentué qui se manifeste dans les structures à haute température.

Ceci montre que, au niveau des liaisons existant dans le gap de van der Waals, il n'y a pas de changements importants par l'introduction du nickel, au moins jusqu'à $y=0.8$, donc il est fort probable que les ions de lithium gardent leur liberté de mouvement pendant l'intercalation-désintercalation. On observe que même une faible substitution du nickel par le cobalt dans LiNiO_2 produit une diminution des liaisons Li-O (voir la différence entre les distances Li-O pour $y=0.9$ et $y=1$).

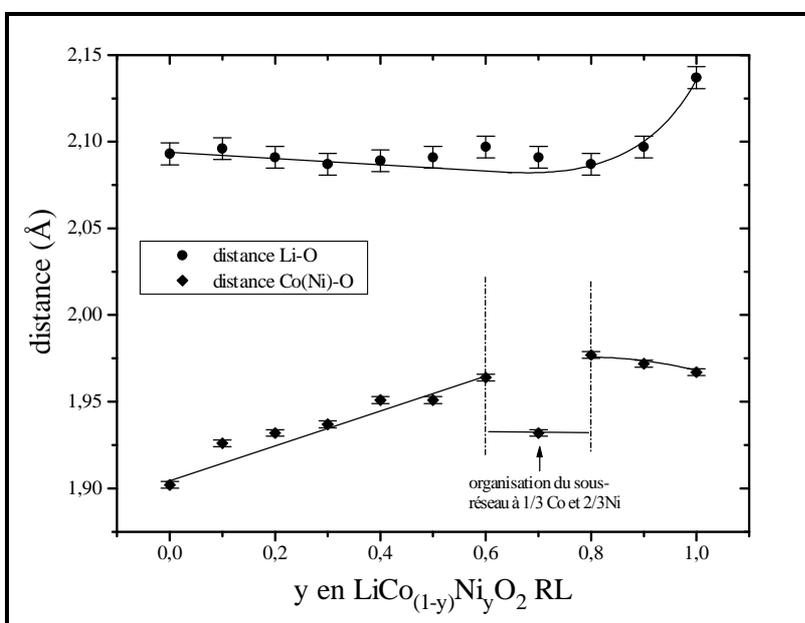


Figure 3.3.13. Variation des distances interatomiques dans la maille de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL

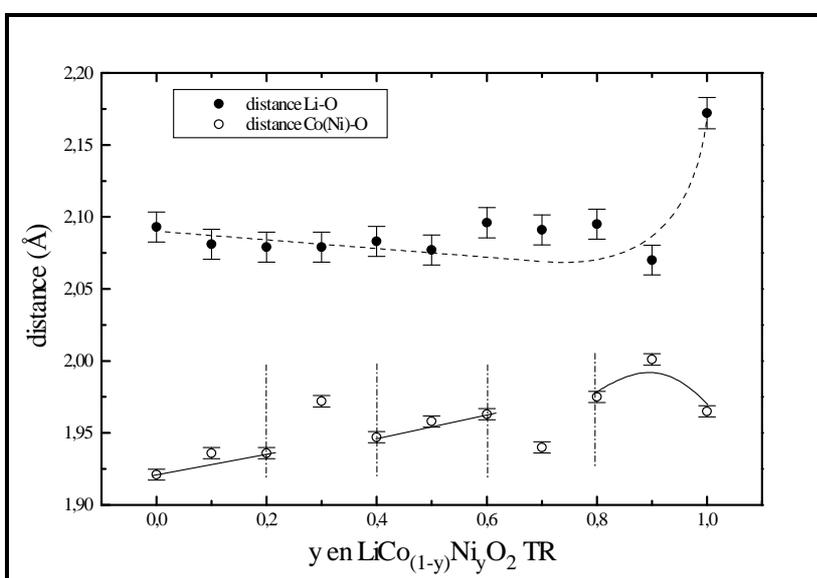


Figure 3.3.14. Variation des distances interatomiques dans la maille de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR.

Par contre, la distance Co(Ni)-O augmente progressivement d'une valeur de 1.921 Å dans LiCoO_2 ($y=0$) à une valeur de 1.977 Å dans $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ RL et 1.980 Å dans $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ TR, pour, ensuite, diminuer à 1.967 Å en LiNiO_2 . Il faut remarquer, dans les deux cas, les points de discontinuité présents à $y=0.7$ et, pour la série TR, à $y=0.7$ et à $y=0.3$, qui confirment l'existence des valeurs d'organisation à des stoechiométries bien déterminées. L'évolution des distances Co(Ni)-O est la plus représentative en ce qui concerne les changements qui se produisent dans la maille de LiCoO_2 par l'introduction du nickel, précisément par la mise en évidence des transitions entre des phases ayant les ions de Co substitués d'une manière désordonnée par les ions de Ni et des phases partiellement ordonnées des ions Co et Ni.

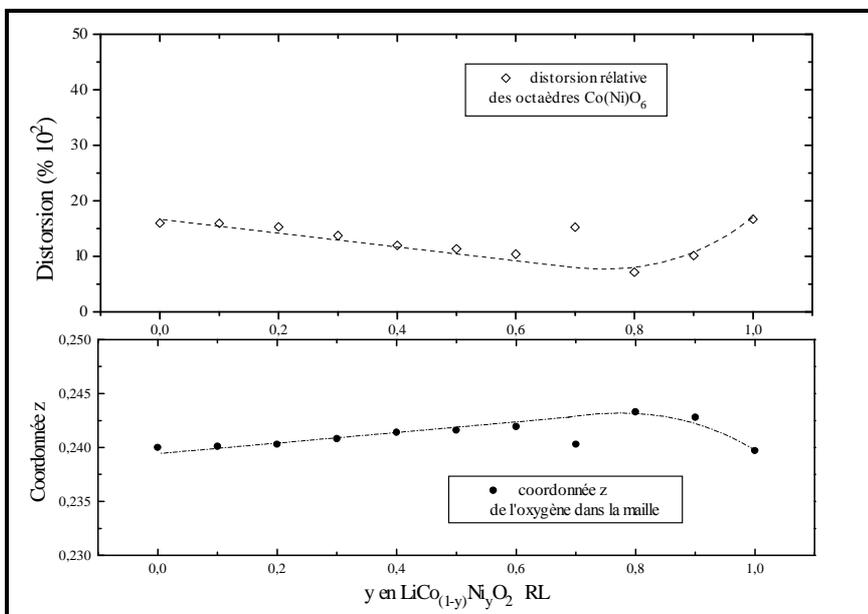
L'augmentation des distances Co(Ni)-O par l'introduction du nickel dans la maille, donc l'augmentation des paramètres de maille et du volume de la maille peut être attribuée, d'abord à la taille légèrement plus grande des ions Ni^{3+} (0.56 Å) par rapport au Co^{3+} (0.55 Å) et, ensuite, aux différences de ionicité dans la liaison Co-O et Ni-O.

Une analyse des distorsions existant dans les octaèdres Co(Ni)O_6 dans les deux séries nous conduit aux figures 3.3.15 et 3.3.16, qui montrent l'évolution de la coordonnée z des ions d'oxygène dans la maille par rapport à la position théorique $0\ 0\ 1/4$.

Le comportement général est le même, c'est à dire qu'on assiste à une diminution de la déformation des octaèdres par le déplacement de l'oxygène vers la valeur théorique de $z = 0.25$, ce qui correspondrait à la transition vers une structure du type NaCl. Une transition brutale se produit entre $\text{LiCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ et LiNiO_2 hexagonal, par un déplacement des ions d'oxygène le long de l'axe z de la maille.

Dans les deux cas, à $y=0.7$, les octaèdres sont plus distordus que normalement et, dans la série TR il existe un deuxième minimum dans l'évolution de la distorsion, à $y=0.3$

Figure 3.3.15.
Variation de la distorsion et de la position z de l'oxygène dans la maille de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL.



La substitution du cobalt par le nickel donne donc lieu à des structures moins distordues, notamment entre $y = 0.8-0.9$ et à $y = 1/3$.

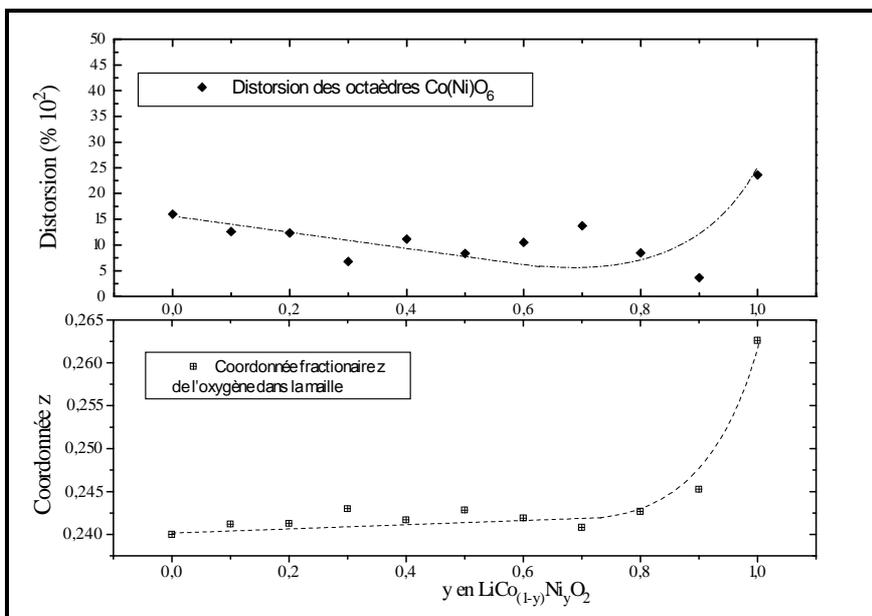


Figure 3.3.16.
Variation de la distorsion et de la position z de l'oxygène dans la maille de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ TR.

En analysant l'évolution du contenu en oxygène (figure 3.3.17), on peut conclure que la substitution par le nickel induit un déficit en oxygène, à cause de la tendance prononcée des ions de nickel à se trouver plutôt dans l'état d'oxydation 2+ qu'en 3+.

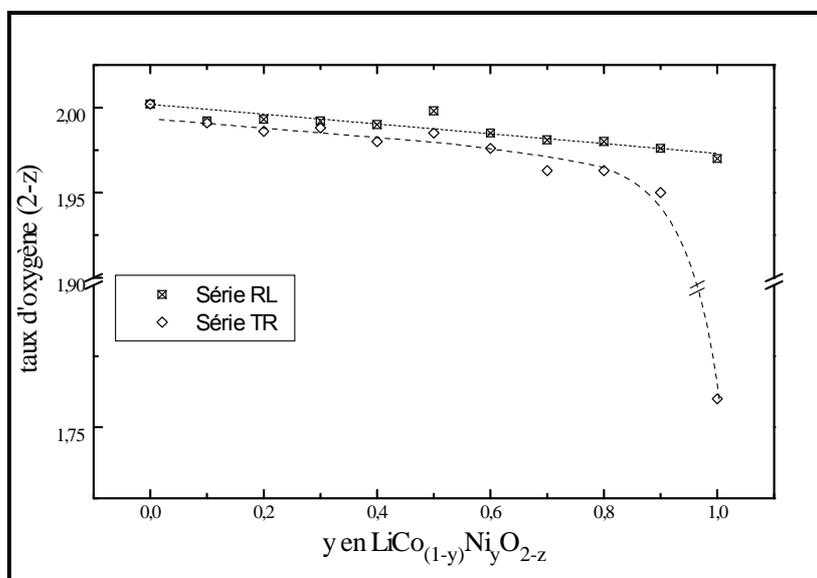


Figure 3.3.17. Variation du taux d'oxygène dans les composés de $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ RL et TR.

Le déficit en oxygène rend compte en même temps du remplacement des ions de lithium par des ions de nickel en état d'oxydation 2+.

Effectivement, en faisant un petit calcul sur le degré d'oxydation dans les composés, on trouve des degrés d'oxydation pour les ions de Co et Ni plus petits que 3+. En supposant qu'il y ait une fraction x de ions en état d'oxydation 2+ et (1-x) en état d'oxydation 3+, nous trouvons, par exemple, pour:

$$y = 0.1 \text{ RL} \quad 1+2x+3(1-x) = \quad x = \quad \text{remplacem. Li?Ni expérim.} =$$

$$2 \cdot 1.992 \quad \quad \quad 0.016 \quad 0.011$$

$$y = 0.1 \text{ TR} \quad 1+2x+3(1-x) = \quad x = \quad \text{remplacem. Li?Ni expérim.} =$$

$$2 \cdot 1.991 \quad \quad \quad 0.018 \quad 0.012$$

Par un calcul similaire on trouve les valeurs dans les autres composés:

y (RL)	x	Ni ²⁺ total	Ni ²⁺ dans le gap	y (TR)	x	Ni ²⁺ total	Ni ²⁺ dans le gap
0.2	0.014		0.013	0.2	0.028		0.020
0.3	0.016		0.015	0.3	0.024		0.025
0.4	0.020		0.010	0.4	0.040		0.028
0.5	0.004		0.0	0.5	0.030		0.020
0.6	0.030		0.010	0.6	0.048		0.040
0.7	0.038		0.018	0.7	0.074		0.031
0.8	0.040		0.024	0.8	0.074		0.056
0.9	0.048		0.037	0.9	0.100		0.091
1.0	0.060		0.049	1.0	0.480		0.485

Tableau T3.3.5. Taux de ions Ni (et/ou Co) en état d'oxydation 2+ (comparaison avec le taux de ions Ni dans le gap de van der Waals).

On remarque que les valeurs des taux d'ions en état d'oxydation 2+ dépassent légèrement celles du taux de remplacement $\text{Li} \rightarrow \text{Ni}(\text{Co})$ ce qui montre que, non seulement les ions de Co et Ni qui se trouvent sur les sites du lithium ont un degré d'oxydation 2+, mais qu'il existe même dans les couches de $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}_6$ des ions réduits (en concentration très faible).

On peut conclure, sur l'analyse des composés $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_{2-z}$ que l'introduction du nickel dans la structure de LiCoO_2 induit d'abord une diminution des distorsions des octaèdres $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}_6$ tout en gardant la même largeur du gap de van der Waals. Les octaèdres $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}_6$ vont augmenter de volume à la suite de l'élargissement des liaisons $\text{Co}(\text{Ni})-\text{O}$, ce qui conduit en même temps à une augmentation des paramètres de maille et du volume de maille. Les composés sont stabilisés du point de vue thermodynamique par le remplacement progressif des ions lithium du gap par des ions de nickel. Ce processus est accentué par un refroidissement rapide pendant la préparation et il se produit une diminution du taux d'oxygène total. On peut s'attendre à ce que, pendant le processus de désintercalation électrochimique, la mobilité des ions de lithium change très peu mais que les propriétés de cathode soient drastiquement réduites par la présence des ions de Ni dans le gap de van der Waals et par un degré d'oxydation plus réduit du nickel.

3.3.3. Analyse des composés desintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_{2-z}$ par diffraction RX.

Nous avons soumis des composés de la série RL à des réactions de désintercalation chimique, selon la technique décrite en 2.1.

Dans la série RL, de chaque terme de la série nous avons préparé trois composés desintercalés, par réaction respectivement avec une solution 5M de Br_2 /acétonitrile, une solution 1M de ICl en acétonitrile et avec du chlore gaz par barbotage dans l'acétonitrile.

Chaque composé desintercalé a été analysé chimiquement et par diffraction de rayons X. Le dosage d'oxygène réductible n'a pas été possible à cause des incertitudes sur le numéro d'oxydation du nickel dans les composés desintercalés. Comme nous l'avons noté dans le chap. II, dans le calcul du

taux d'oxygène interviennent les numéros d'oxydation des cations qui composent un oxyde. Toute incertitude sur cet aspect rend cette méthode inapplicable.

Sur les spectres de diffraction RX nous avons effectué l'affinement Rietveld. Les composés desintercalés et leurs paramètres sont présentés dans les tableaux T.3.3.6 et T.3.3.7.

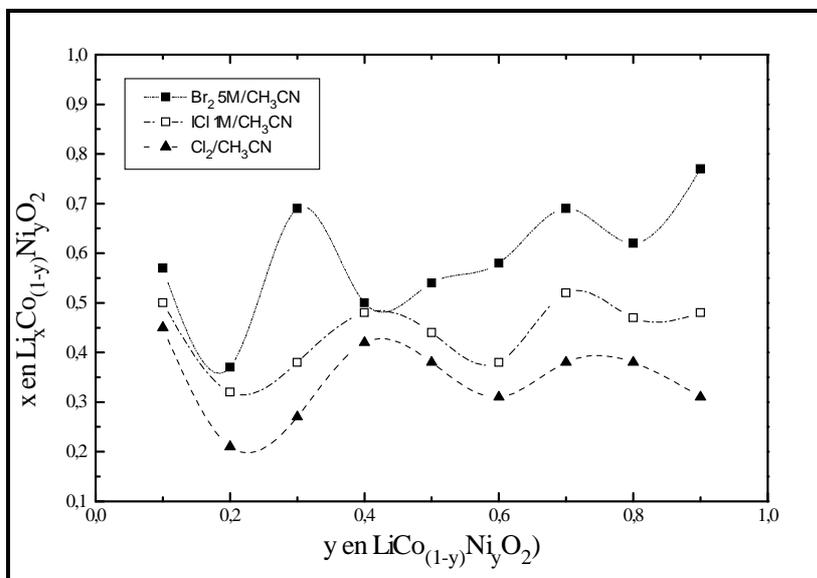
La série TR, ayant un comportement proche de celui de la série RL (à la seule différence du taux de ions de nickel existants dans le gap de van der Waals) nous n'avons pas jugé nécessaire de la soumettre à la désintercalation. Une autre raison a été l'observation expérimentale faite sur LiFeO_2 (qui lui aussi présente le gap de van der Waals demi-rempli par des ions de Fe^{3+}) concernant la résistance à l'oxydation et le caractère peu approprié de ce matériau pour les piles au lithium.

Résultats et discussions.

Sur la figure 3.3.18 nous avons tracé les valeurs de x obtenues à la suite des desintercalations effectuées dans les mêmes conditions sur les membres de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ par les trois oxydants mentionnés ci-dessus. Généralement les taux de lithium dans les composés desintercalés sont plus petits que ceux obtenus en Li_xCoO_2 ou $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$, ce qui est dû au fait que les ions de nickel sont plus facilement oxydables que ceux de cobalt ou fer. Généralement le même oxydant produit des desintercalations plus fortes au fur et à mesure que le taux de nickel augmente, mais des discontinuités très importantes peuvent être constatées.

La situation est similaire à celle traitée en ch. 3.2 et l'explication réside dans les modifications que les transitions ordre-désordre dans le sous-réseau de Co-Ni induisent dans le sous-réseau de Li, surtout au niveau des interactions Li-O dans la gap de van der Waals.

Figure 3.3.18. Taux de lithium dans les échantillons desintercalés de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.



Apparemment, les composés ayant les ions Co et Ni distribués statistiquement, sont plus facilement oxydables que ceux qui ont un certain degré d'ordre. De même, la présence d'ions de nickel dans le gap de van der Waals rend les composés plus résistants à l'oxydation, cas évident dans la réaction avec le brome.

Sur les figures 3.3.19 a-d, nous avons tracé les spectres obtenus par affinement Rietveld de quelques uns des composés desintercalés.

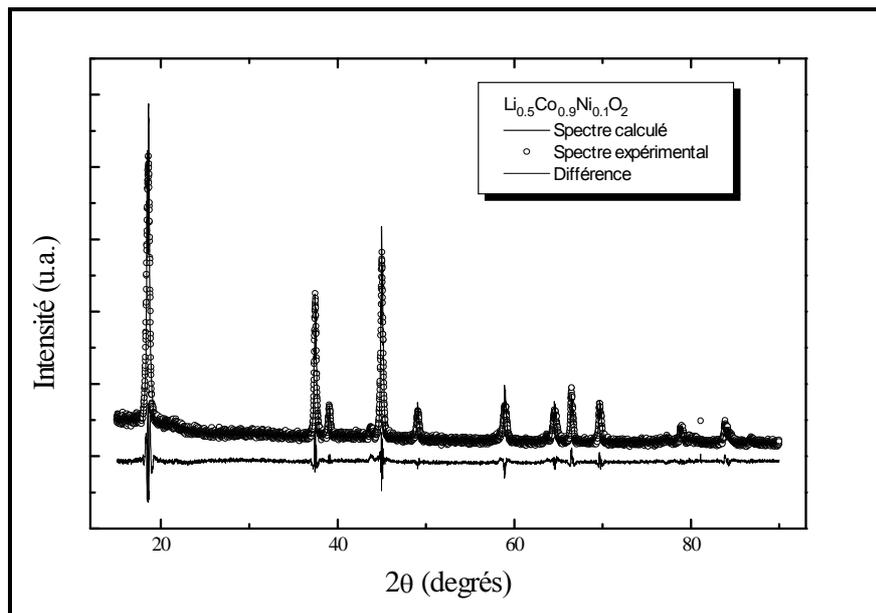


Figure 3.3.19. Affinements Rietveld de $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$.

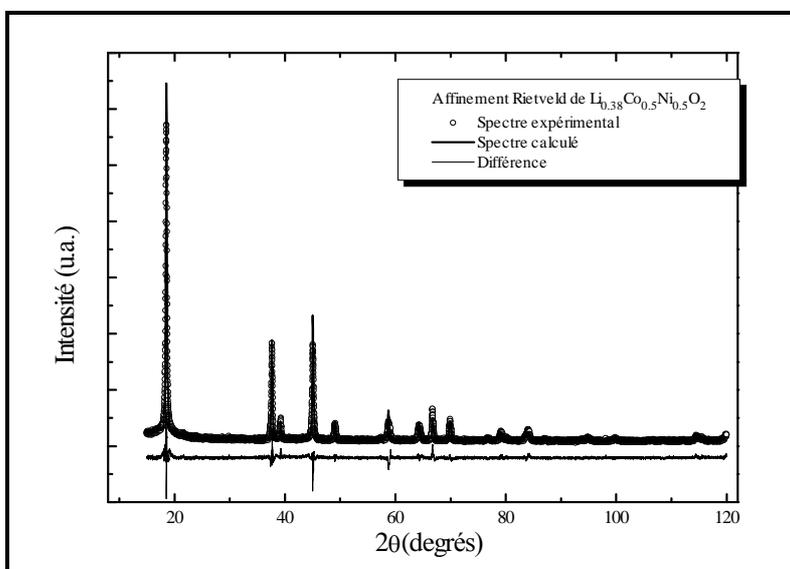


Figure 3.3.19. Affinements Rietveld de $\text{Li}_{0.38}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

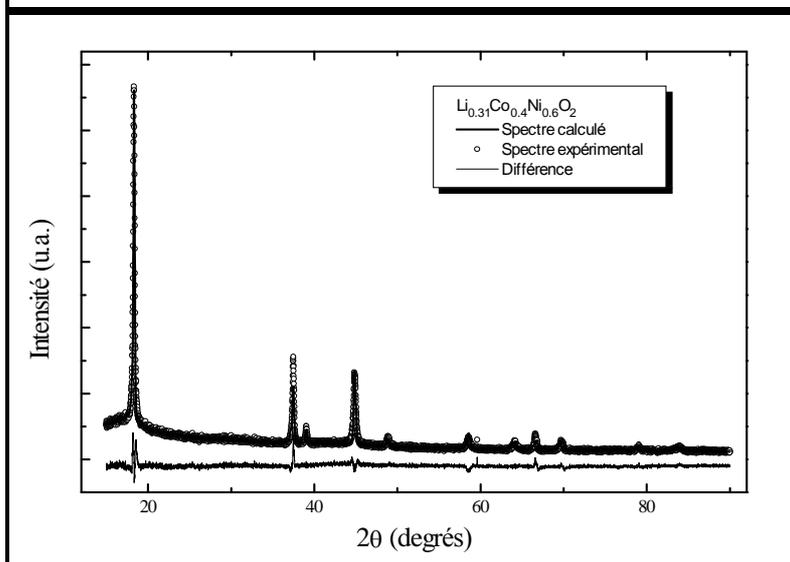


Figure 3.3.19. Affinements Rietveld de $\text{Li}_{0.31}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$.

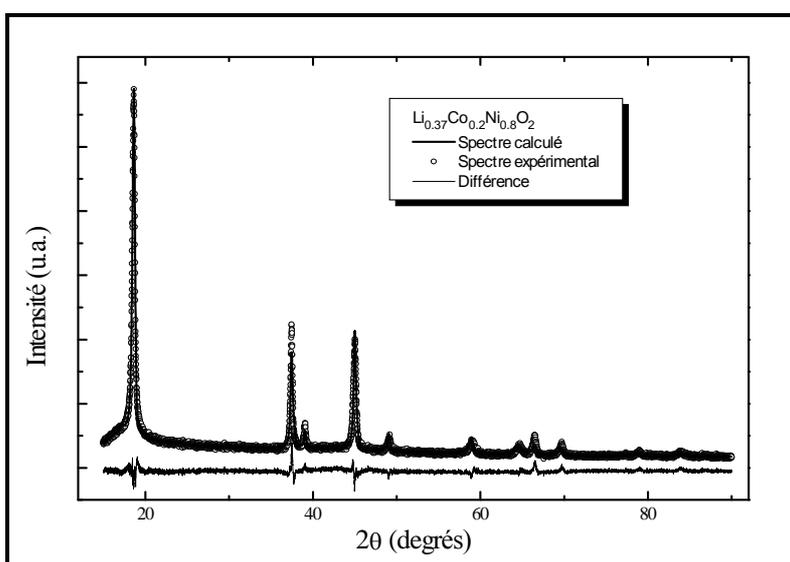


Figure 3.3.19. Affinements Rietveld de $\text{Li}_{0.37}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$.

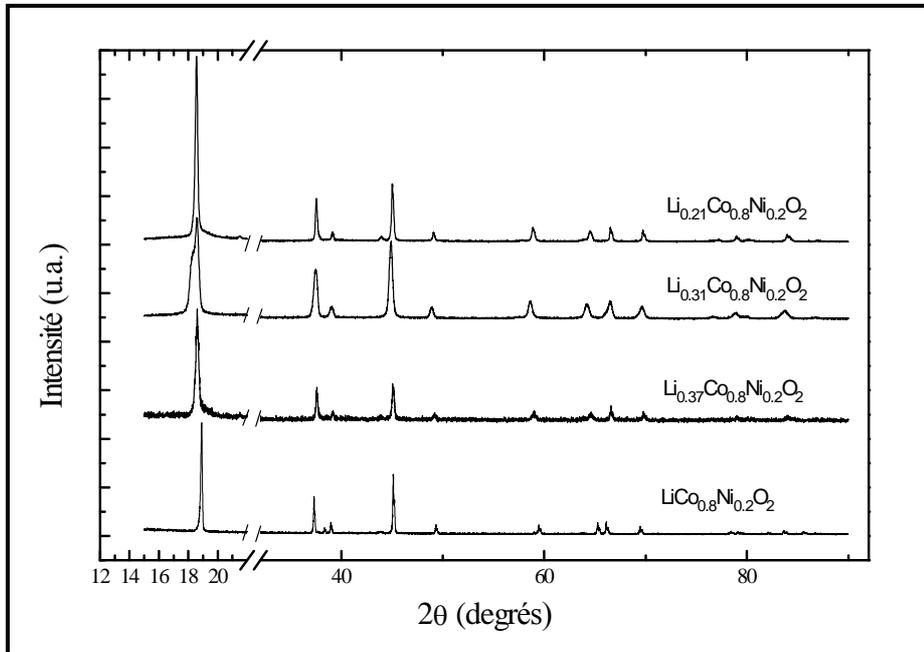


Figure 3.3.19. Evolution des spectres RX dans la série $\text{Li}_x\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$.

Sur les figures 3.3.20 et 3.3.21 nous avons représenté, également, deux exemples d'évolution des spectres de diffraction RX en fonction du taux de desintercalation. On peut remarquer l'absence, pratiquement, des phénomènes de décomposition même pour des taux de desintercalation petits, par rapport à Li_xCoO_2 , où il se produit une décomposition à des valeurs de $x < 0.33$.

Dans le cas du $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ une très légère décomposition peut être remarquée pour des valeurs de $x < 0.31$, manifestée par l'élargissement des raies pour $x = 0.31$ et l'apparition d'un pic d'impureté à $2\theta \approx 42.5$. La stabilité plus prononcée par rapport à Li_xCoO_2 s'explique par le fait que l'introduction du nickel dans la structure du LiCoO_2 réduit les distorsions dans la maille, comme nous l'avons constaté dans le sous-chapitre précédent.

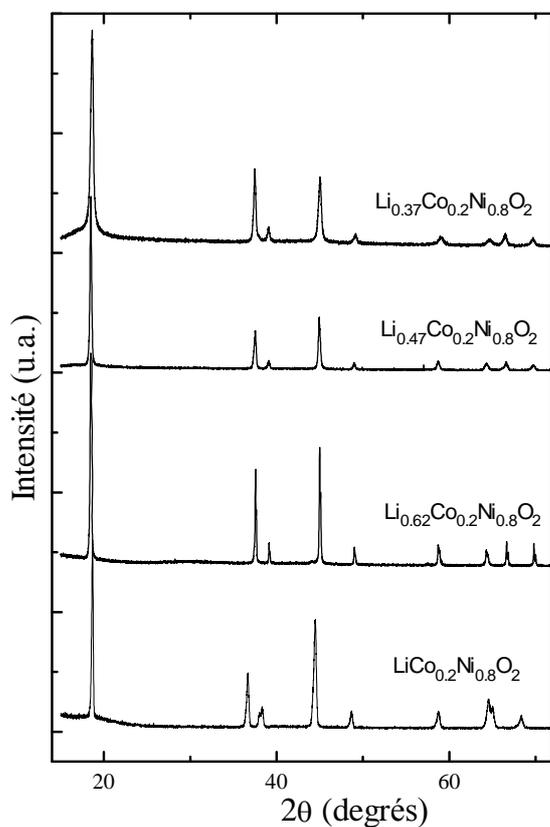


Figure 3.3.20. Evolution des spectres RX dans la série $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$.

Cette réduction des contraintes est un facteur thermodynamique important qui favorise la stabilité des composés.

y	x	param. a (Å)	param. c (Å)	Volume (Å ³)	coordon. O ²⁻
0.1	0.57	2.8110	14.2802	97.720	0.2336
	0.50	2.8105	14.3303	98.028	0.2336
	0.45	2.8098	14.3578	98.164	0.2335
0.2	0.37	2.8106	14.4124	98.597	0.2296
	0.32	2.8102	14.4518	99.838	0.2306
	0.21	2.8098	14.4459	98.770	0.2297
0.3	0.69	2.8195	14.3173	98.568	0.2373
	0.38	2.8113	14.4532	98.925	0.2345
	0.27	2.8070	14.4526	98.619	0.2326
0.4	0.50	2.8063	14.3572	97.919	0.2298
	0.48	2.8062	14.3798	98.066	0.2290
	0.42	2.8074	14.4032	98.310	0.2275
0.5	0.54	2.8044	14.3906	98.014	0.2301

	0.44	2.8042	14.4718	98.553	0.2288
	0.38	2.8061	14.4838	98.768	0.2289
0.6	0.58	2.8010	14.3561	97.542	0.2354
	0.38	2.8013	14.4737	98.362	0.2339
	0.31	2.8026	14.4681	98.415	0.2339
0.7	0.69	2.8068	14.2673	97.341	0.2299
	0.52	2.8051	14.3768	97.969	0.2273
	0.38	2.8071	14.4022	98.282	0.2259
0.8	0.62	2.8166	14.3570	98.638	0.2370
	0.47	2.8125	14.4456	98.958	0.2356
	0.37	2.8168	14.4452	98.258	0.2355
0.9	0.77	2.8241	14.3888	99.384	0.2354
	0.48	2.8196	14.3940	99.103	0.2303
	0.31	2.8187	14.2707	98.191	0.2294

Tableau 3.3.6. Composés desintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et leurs paramètres de maille.

y	x	distance Li-O (Å)	distance Co(Ni)-O (Å)	distorsion (%10 ²)	χ ²	facteu r R _{Bragg}	facteu r R _f
0.1	0.57	2.1592	1.8835	46.52	2.54	11.4	8.72
	0.50	2.1623	1.8849	46.97	6.17*	6.63	7.39
	0.45	2.1601	1.8885	44.99	1.55	8.10	10.5
0.2	0.37	2.2076	1.8607	72.77	1.28	12.62	12.81
	0.32	2.1993	1.8671	66.72	3.03	8.05	5.56
	0.21	2.2065	1.8610	72.12	4.06	11.2	14.4
0.3	0.69	2.1308	1.9164	28.06	4.03	5.82	9.61
	0.38	2.1622	1.8962	42.94	4.27	5.52	4.97
	0.27	2.1785	1.8800	54.09	3.99	5.81	4.47
0.4	0.50	2.1940	1.8601	67.83	7.74*	12.0	18.1*
	0.48	2.2071	1.8523	76.42	1.75	9.87	12.1
	0.42	2.2064	1.8557	74.53	3.85	8.56	7.67
0.5	0.54	2.1984	1.8580	70.40	2.81	8.82	11.12

	0.44	2.2158	1.8510	80.00	1.55	8.14	7.6
	0.38	2.2165	1.8540	79.30	3.09	12.5	6.3
0.6	0.58	2.1429	1.8944	37.86	3.02	11.11	12.3
	0.38	2.1650	1.8875	46.86	3.15	12.0	10.5
	0.31	2.1642	1.8887	46.19	3.26	9.95	8.12
0.7	0.69	2.1908	1.8554	68.71	2.51	6.96	8.82
	0.52	2.2241	1.8392	89.73	8.12*	19.1*	24.9*
	0.38	2.2405	1.8313	101.00	4.64	12.4	9.80
0.8	0.62	2.1348	1.9142	29.68	1.99	8.64	8.96
	0.47	2.1517	1.9048	37.05	6.83*	16.3*	21.8*
	0.37	2.1545	1.9062	37.41	2.81	6.26	11.9
0.9	0.77	2.1542	1.9060	37.35	2.03	13.3	10.8
	0.48	2.2022	1.8679	67.45	2.21	8.9	11.2
	0.31	2.2019	1.8574	72.02	2.89	12.3	12.9

Tableau 3.3.7. Les distances interioniques pour les composés desintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et les facteurs d'affinement Rietveld.

Dans les tableaux T3.3.6 et T3.3.7 nous avons représenté les paramètres structuraux qui résultent de l'affinement Rietveld des spectres RX, pour les phases desintercalées analysées.

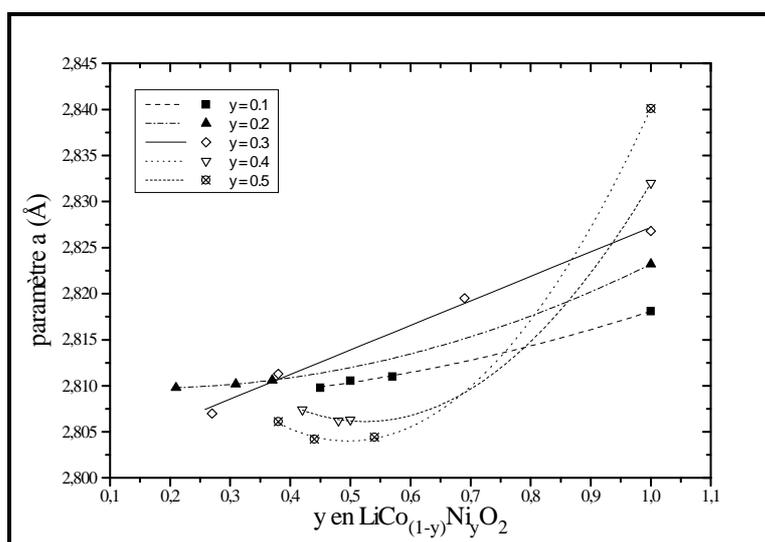
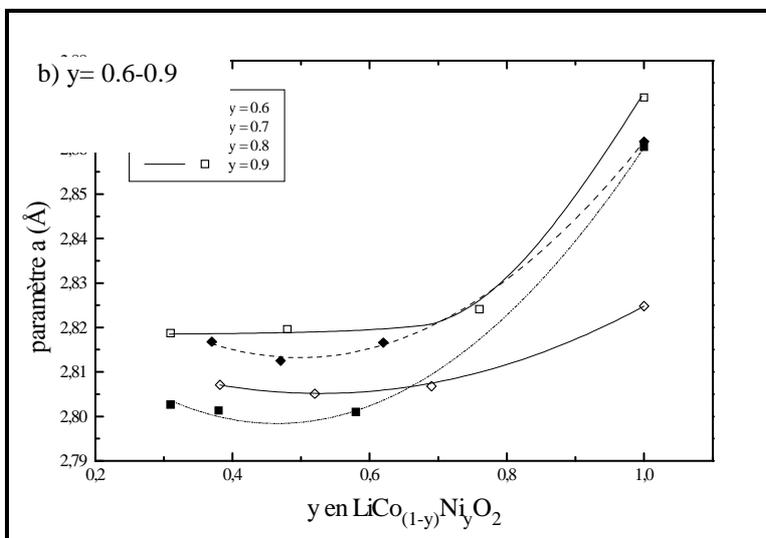


Figure 3.3.22. Evolution du paramètre **a** dans la série $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



Sur les figures 3.3.22 **a** et **b**, nous avons montré l'évolution du paramètre **a** de la maille des composés desintercalés chimiquement en fonction du taux de lithium.

Le comportement est, sous certains points de vue, bien différent de celui de LiCoO_2 pour des valeurs de $y > 0.2$. D'abord, la diminution du paramètre **a** est beaucoup plus importante, en valeur absolue, que dans les composés Li_xCoO_2 . Ceci montre l'existence des interactions électrostatiques plus fortes entre les ions Ni^{4+} et O^{2-} , par rapport aux interactions $\text{Co}^{4+}-\text{O}^{2-}$. De ce point de vue on constate que le degré de covalence sur les liaisons $\text{M}^{4+}-\text{O}^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) semble augmenter dans l'ordre Ni, Co, Fe, conduisant à des interactions moins fortes et beaucoup plus « orientées ».

Sur les figures 3.3.23 **a** et **b**, nous avons présenté les variations du paramètre **c** en fonction du taux de lithium obtenu par desintercalation.

Nous constatons que, pour des valeurs du $y < 0.8$, le paramètre **c** présente des variations du même type qu'en Li_xCoO_2 , c'est à dire une augmentation du même ordre de grandeur, d'environ 14.1-14.15 Å à 14.4-14.5 Å. Cette augmentation se produit, comme nous l'avons déjà dit, par des répulsions entre les ions O^{2-} dont la charge n'est plus compensée par la présence des ions de lithium dans le gap de van der Waals.

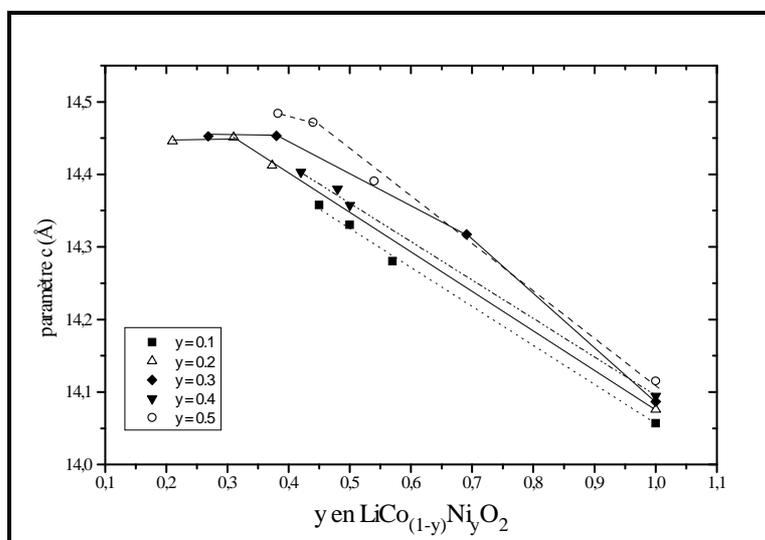
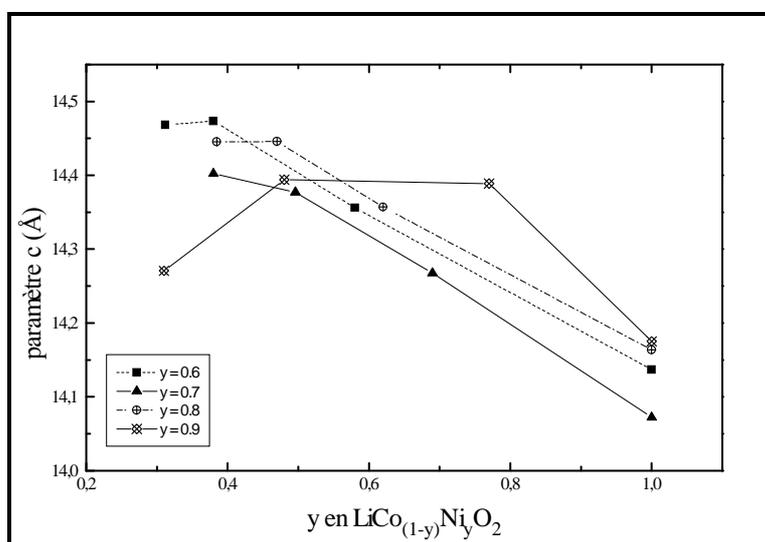


Figure 3.3.23. Evolution du paramètre c dans la série $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



b) $y = 0.6-0.9$

Un comportement différent est présenté seulement par $\text{LiCo}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$, dont le paramètre c augmente sur le domaine $x > 0.8$, reste constant entre $x = 0.8-0.4$ et 0.5 et diminue pour $x < 0.5$.

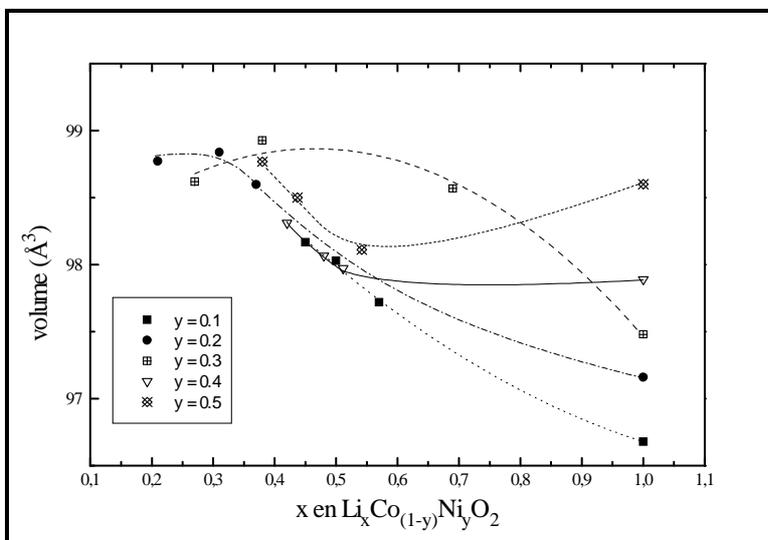
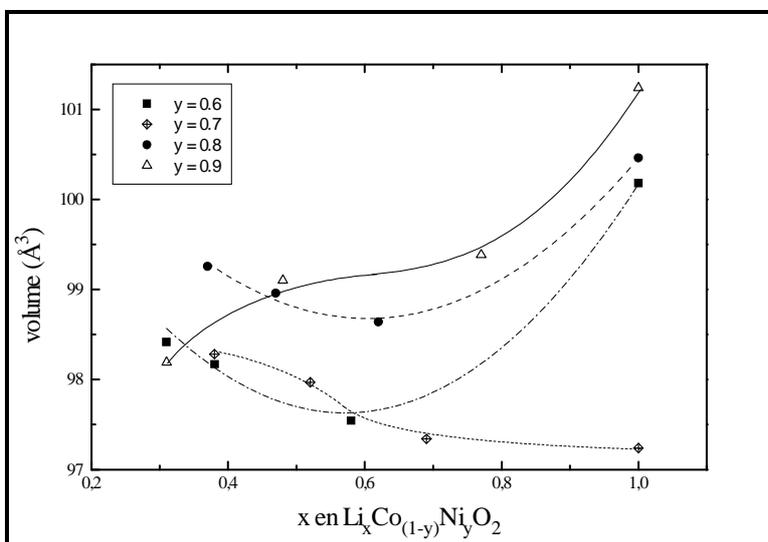


Figure 3.3.24.
Evolution du volume de la maille dans la série $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



b) $y = 0.6-0.9$

Sur les figures 3.3.24 **a** et **b**, nous avons montré les variations du volume de maille pour les composés desintercalés. La variation du volume pour des valeurs de $y < 0.3$ se rapproche beaucoup de celle du Li_xCoO_2 . Elle est caractérisée par une augmentation hyperbolique entre $x = 0.5-1$ et une variation parabolique pour $x < 0.5$, le changement de courbure étant à $x = 0.5$. Les composés $\text{Li}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ présentent une augmentation du volume de maille plus rapide en fonction de x . Au-delà de $y = 0.4$, le volume de maille présente une variation hyperbolique, ayant un changement de courbure vers $x = 0.5-0.55$.

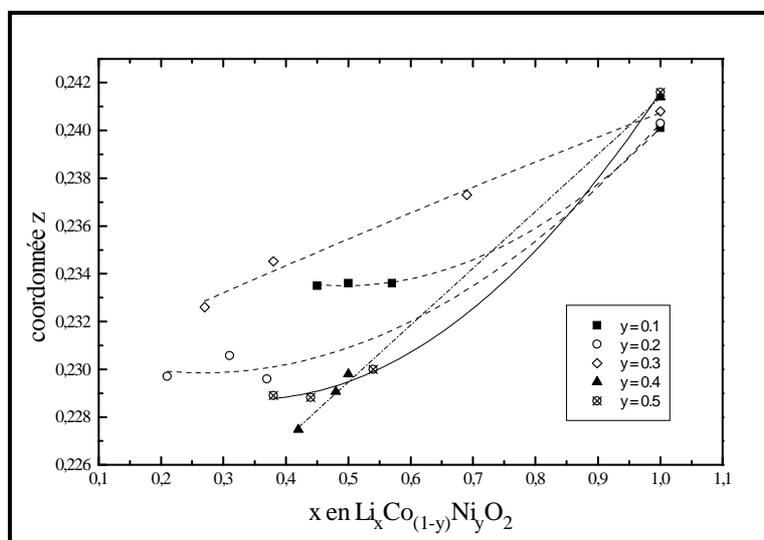
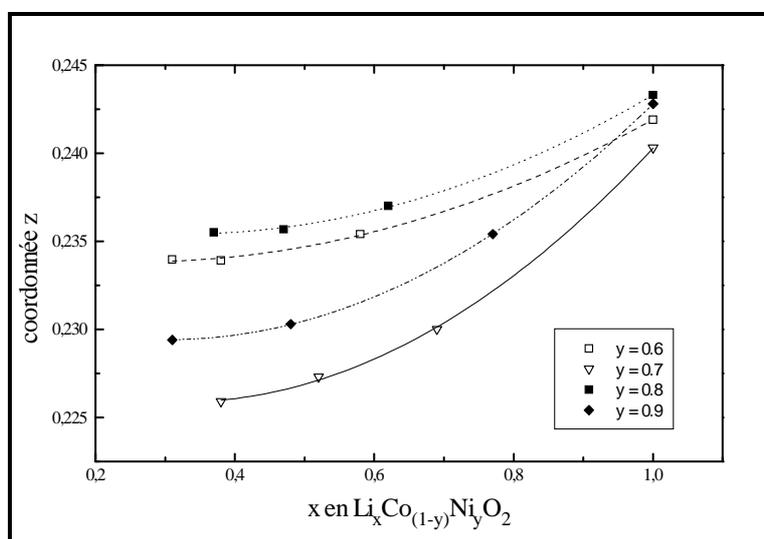


Figure 3.3.25. Evolution de la coordonné z dans la maille des composés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



b) $y = 0.6-0.9$

Les modifications produites par les répulsions $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$, sur les positions des ions d'oxygène dans la maille, vues par la modification de la coordonnée z sur l'axe c, sont montrées sur les figures 3.3.25 a et b. Nous constatons que l'oxygène s'éloigne de plus en plus de la valeur théorique de 0.25 vers des valeurs plus petites, dans le sens de la diminution des répulsions électrostatiques. Dans tous les cas cette évolution semble être continue et tend à s'approcher d'un palier, pour $x < 0.5-0.6$.

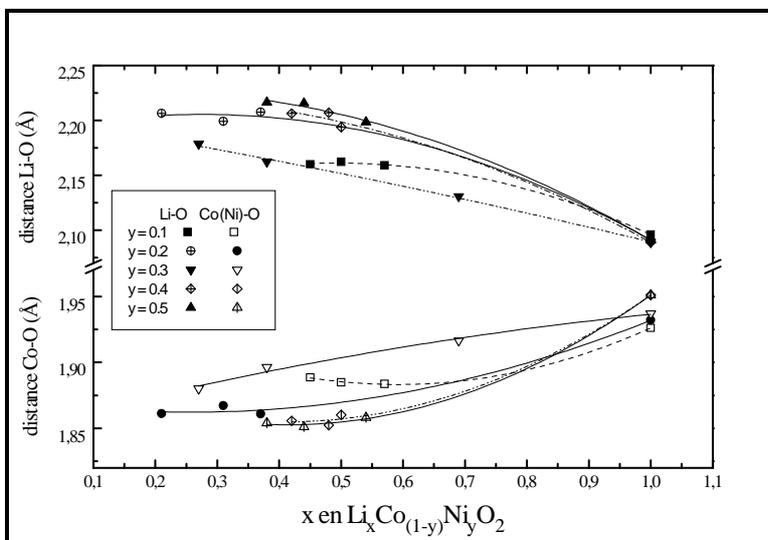
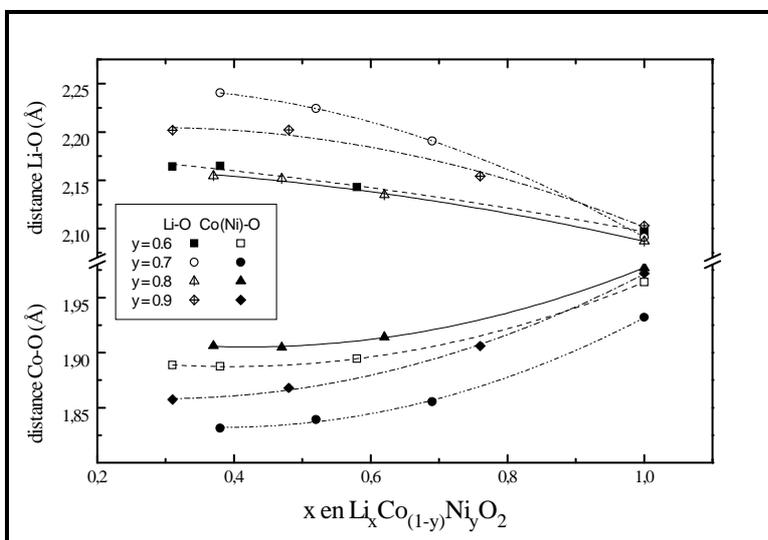


Figure 3.3.26. Evolution des distances interioniques dans la maille des composés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



b) $y = 0.6-0.9$

Les distances interioniques suivent presque le même comportement que celui des phases Li_xCoO_2 . La diminution de la longueur des liaisons Co(Ni)-O est due à des attractions $\text{Co}^{4+}\text{-O}^{2-}$ et $\text{Ni}^{4+}\text{-O}^{2-}$ ainsi qu'à des répulsions O-O intercouches. L'augmentation des distances Li-O est due seulement à des interactions répulsives O-O entre les couches de polyèdres $(\text{Co(Ni)O}_6)_n$ et elle conduit à l'élargissement du gap de van der Waals. Seuls les composés $\text{Li}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ ont une variation linéaire des distances interioniques.

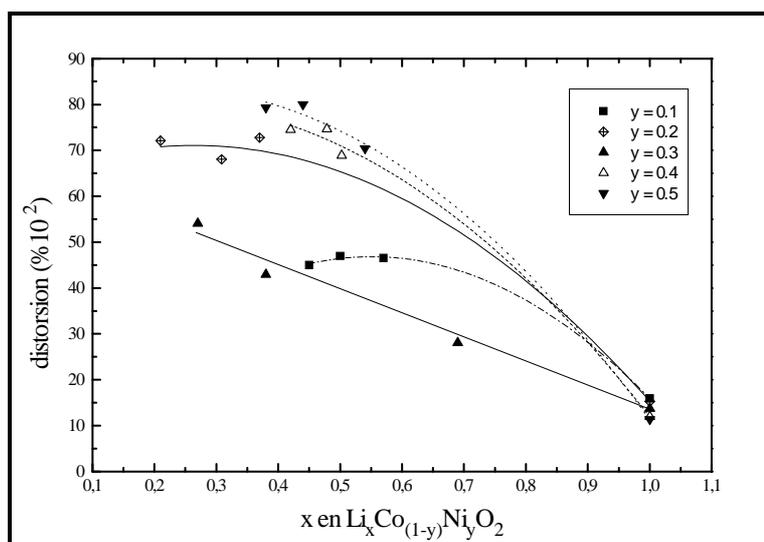
Dans les autres cas, l'évolution est asymptotique pour des valeurs de x plus petites que 0.6.

Les octaèdres Co(Ni)O_6 sont soumis à des distorsions provoquées par la modification de la position des ions oxygène dans la maille (figure 3.3.27 a et b). En règle générale, la distorsion augmente à des valeurs du même ordre

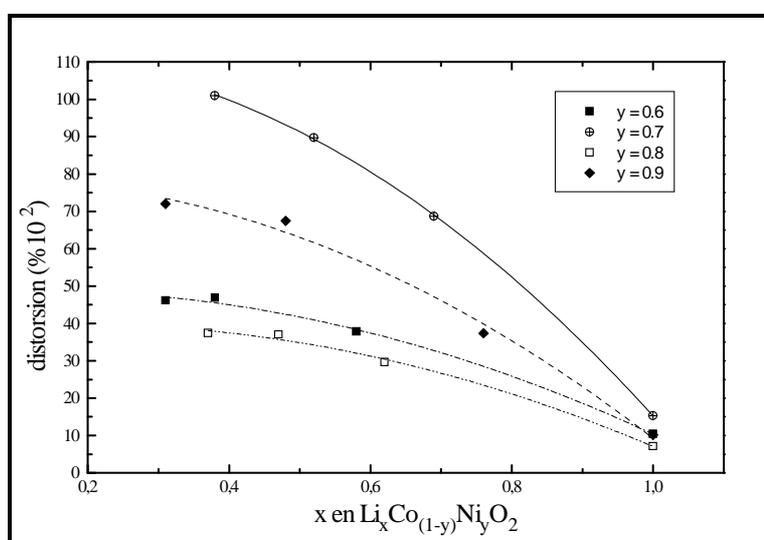
de grandeur qu'en Li_xCoO_2 , sans provoquer néanmoins la décomposition des phases, au moins dans le domaine de x que nous avons pu atteindre.

Figure 3.3.27. Evolution de la distorsion de la maille des composés $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

a) $y = 0.1-0.5$



b) $y = 0.6-0.9$



On peut dire, en conclusion, que les composés obtenus par desintercalation chimique à partir des phases $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ présentent le même comportement et la même évolution de la structure que les phases Li_xCoO_2 . Des comportements différents sont présentés par des composés ayant $y = 0.3$ et 0.7 et, dans certains cas, par les composés plus riches en nickel ($y = 0.9$).

3.3.4. Etude électrochimique des phases $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

L'étude électrochimique des composés de substitution $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ a été effectuée conformément à la description faite dans le chapitre 2.3. Toutes les mesures ont été réalisées dans une boîte à gants, isolée de l'extérieur et placée sous une atmosphère d'argon, à moins de 5-6 ppm d'eau. La plupart des mesures ont été faites dans le mode dit « step-charge », que nous avons appelé « mesure à l'équilibre ». Dans ce type de mesure le courant est coupé à des intervalles de temps réguliers, permettant au système électrochimique d'égaliser la concentration du lithium dans toute la masse du produit.

Concernant le comportement électrochimique de ces phases, nous avons constaté d'abord, que le potentiel électrochimique de tous les matériaux est inférieur à ceux de la série Li_xCoO_2 (d'environ 0.2 V) ou à ceux de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Fe}_y\text{O}_2$ (d'environ 0.3-0.4V). Les études réalisées par d'autres équipes ont mis en évidence cette constatation, qui est une conséquence du potentiel redox plus petit correspondant à la réaction électrochimique $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+} + e^-$ [1, 8].

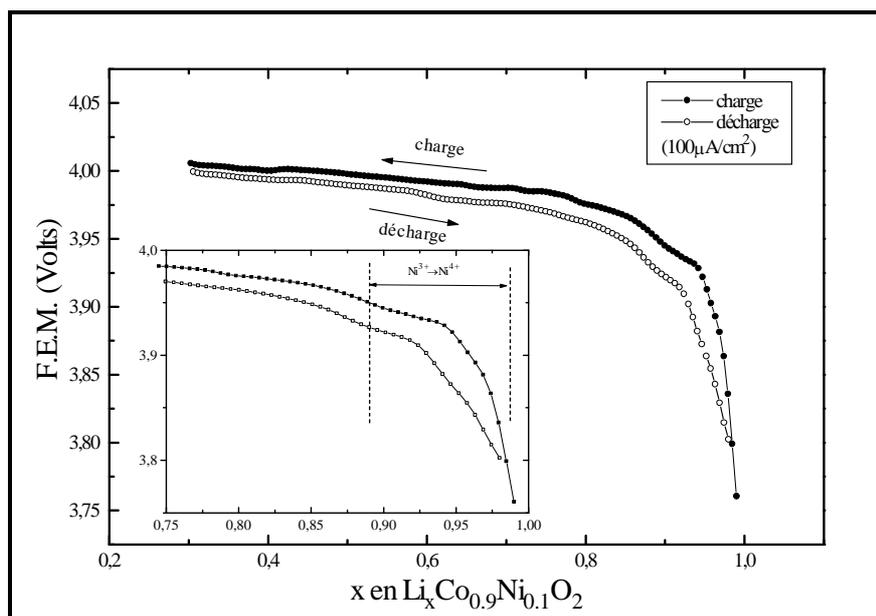


Figure 3.3.28.
Courbes de charge-
décharge à
l'équilibre du
 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ (RL)

En même temps, on a remarqué que, sur la courbe de charge, l'oxydation des ions Ni^{3+} se manifeste sous la forme d'un domaine de tension plus petite.

Ceci s'explique par le fait que les ions Ni^{3+} s'oxydent en premier, la réaction suivante étant l'oxydation des ions Co^{3+} [1].

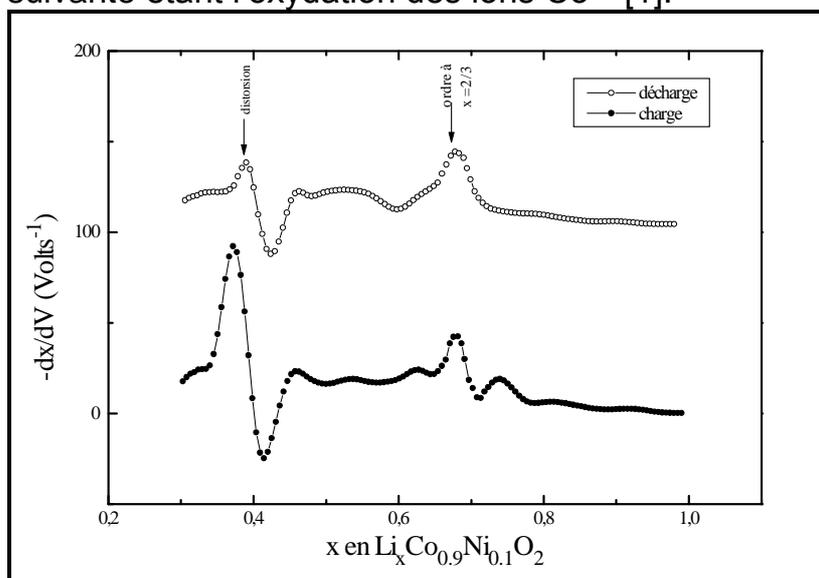


Figure 3.3.29. Dérivées des courbes de charge-décharge du $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ (RL).

Nous pouvons confirmer ces deux observations, par l'analyse de nos courbes expérimentales.

La figure 3.3.28 représente les courbes de charge-décharge du $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, sur laquelle nous avons mis en évidence la région entre $x \approx 0.9-1$, où se produit l'oxydation des ions Ni^{3+} . La figure 3.3.29 correspond aux dérivées des courbes de charge-décharge.

Nous constatons que, sur le domaine 0.9-1 il n'y a pas de pics, ce qui signifie qu'on se trouve sur un domaine monophasé. Les différences par rapport à LiCoO_2 sont notables: le pic en $x = 0.85$ a complètement disparu ainsi que les deux autres, plus petites, en $x = 0.5$ et 0.58 .

La figure 3.3.30 montre les courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$.

Nous pouvons remarquer l'existence d'un large plateau entre $x \approx 1-0.7$, correspondant à l'oxydation des ions nickel. Cette caractéristique de cette série existe seulement pour $y < 0.4$.

Au-delà de $y = 0.4$, les spectres du potentiel électrochimique (les courbes de charge-décharge à l'équilibre) reprennent l'allure des courbes obtenues par l'analyse électrochimique du LiCoO_2 .

Cette observation peut être faite tout particulièrement dans le cas du $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

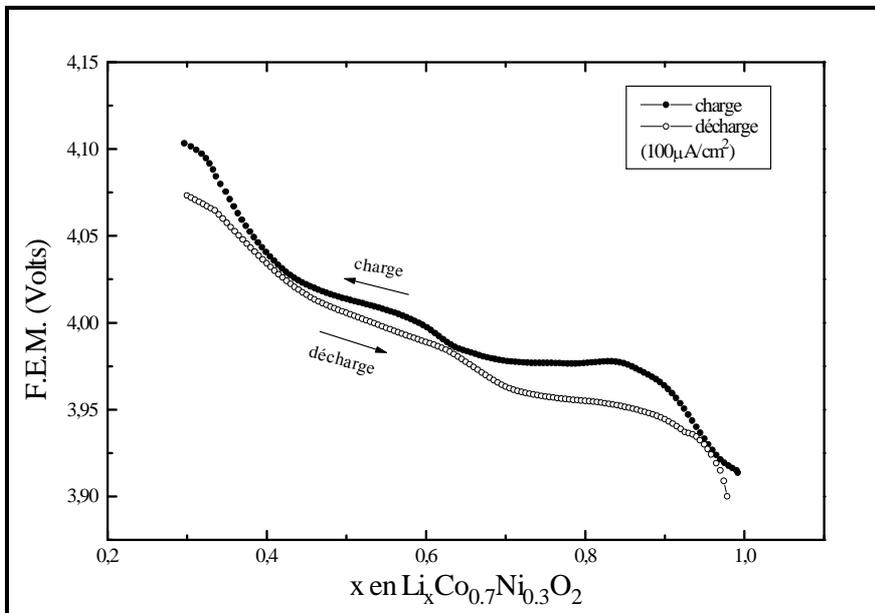


Figure 3.3.30. Courbes de charge-décharge à l'équilibre, de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ (RL).

Sur les figures 3.3.31 et 3.3.32 nous avons tracé les courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ et les dérivées $-dx/dV$ correspondant à ces courbes.

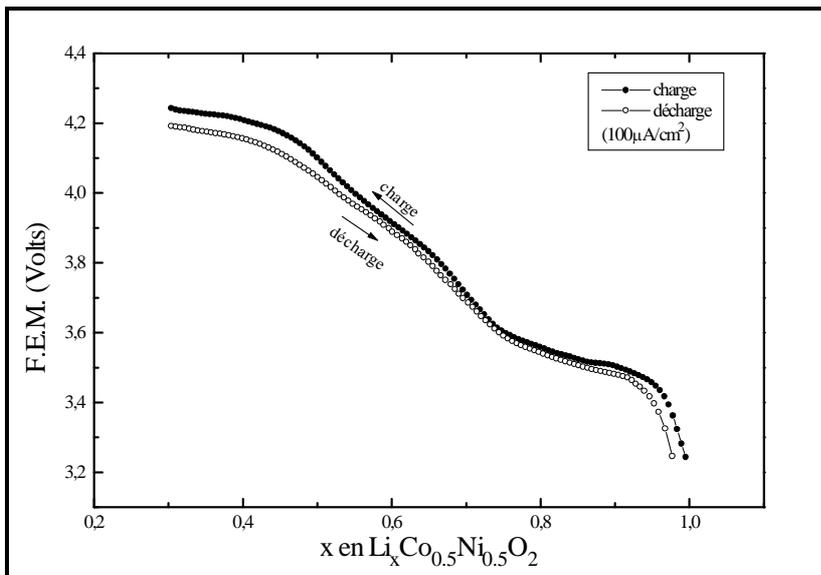


Figure 3.3.31. Courbes de charge-décharge à l'équilibre, de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (RL).

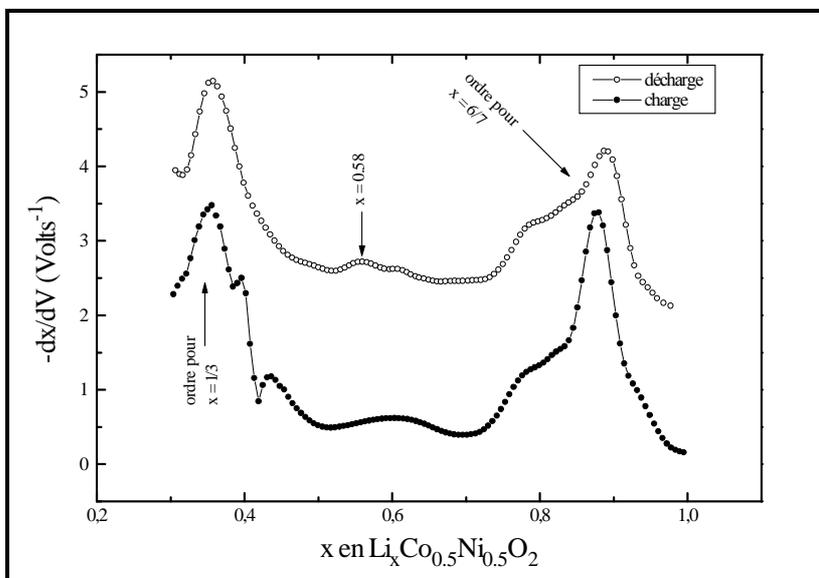
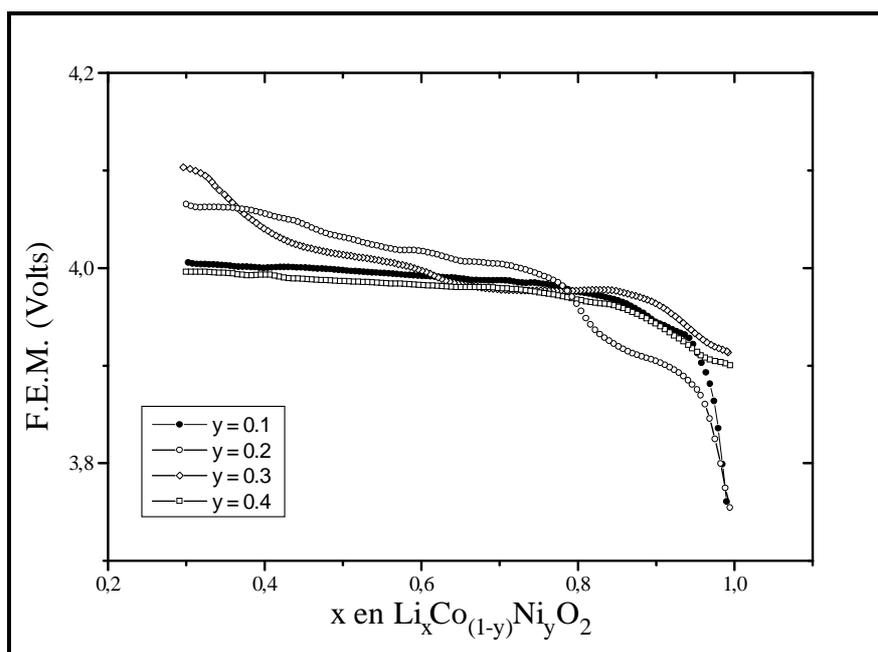


Figure 3.3.32.
Dérivées des courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (RL).

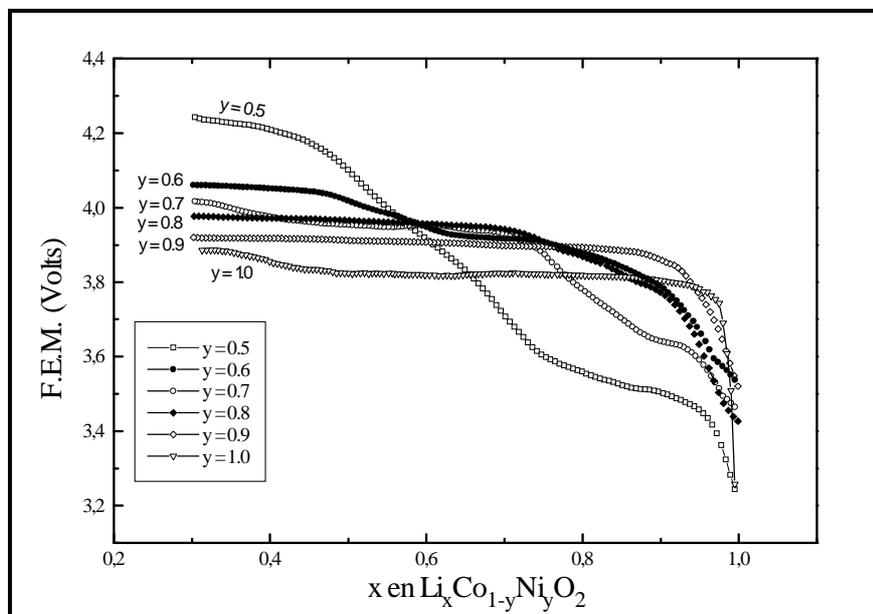
Par l'analyse des dérivées des courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ on retrouve des éléments de similarité avec LiCoO_2 : la présence d'un pic intense à $x = 0.85$ ($x=6/7$), et des distorsions de la maille, pour $x = 0.58$ (très estompée) et pour $x = 0.4$.

Nous avons tracé les spectres du potentiel électrochimique des composés de la série (RL) sur les figures 3.3.33. a et b.

Figures 3.3.33. a.
Spectres de potentiel électrochimique des composés de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (RL).



Figures 3.3.33. b.
Spectres de potentiel électrochimique des composés de la série $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (RL).



En ce qui concerne les différences, du point de vue électrochimique, entre la série RL et TR, nous avons constaté que la présence d'ions nickel dans le gap de van der Waals produit une réduction générale de la tension des piles. Comme exemple, sur les figures 3.3.34, 3.3.35, 3.3.36 et 3.3.37 nous avons tracé les courbes de charge à l'équilibre de composés de la série RL et de composés de la série TR. Généralement, les courbes de charge-décharge des composés de la série TR sont plus aplaties, expression des interactions moins fortes qui existent dans la structure (la présence des ions Ni^{2+} dans le gap produit la stabilisation thermodynamique du composé).

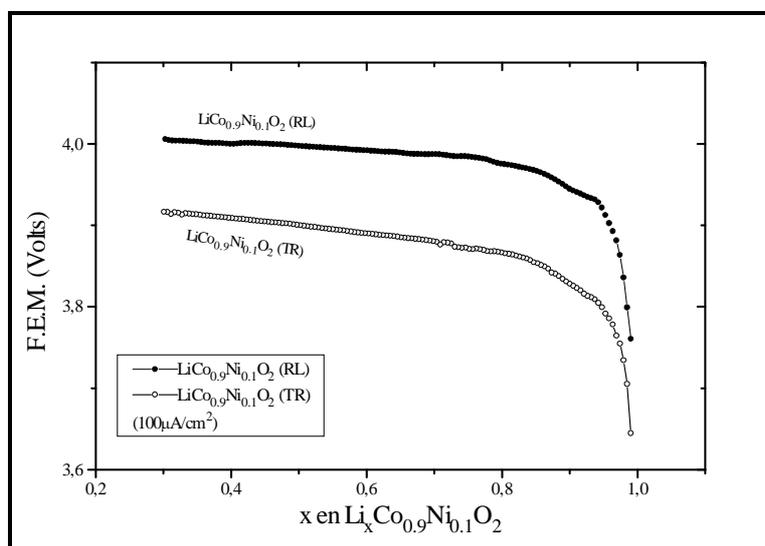


Figure 3.3.34
Différences entre les courbes de charge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ RL et TR.

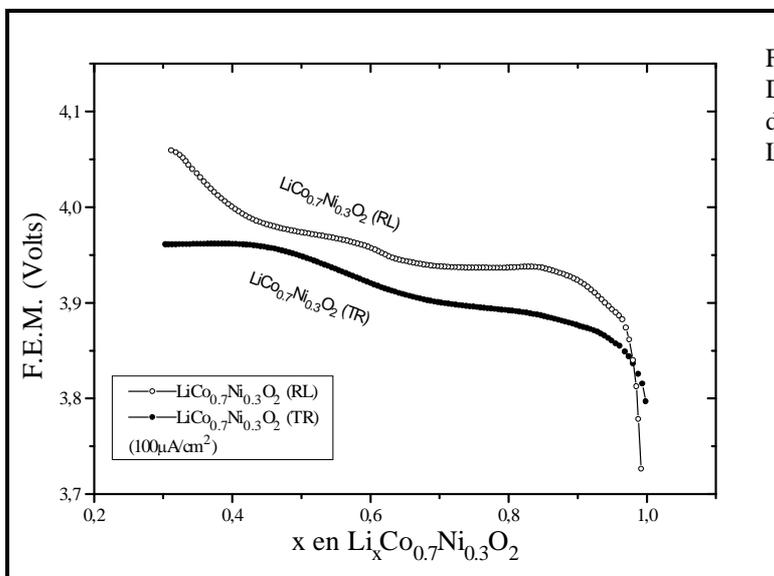


Figure 3.3.35
Différences entre les courbes de charge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ RL et TR.

Figure 3.3.36
Différences entre les courbes de charge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ RL et TR.

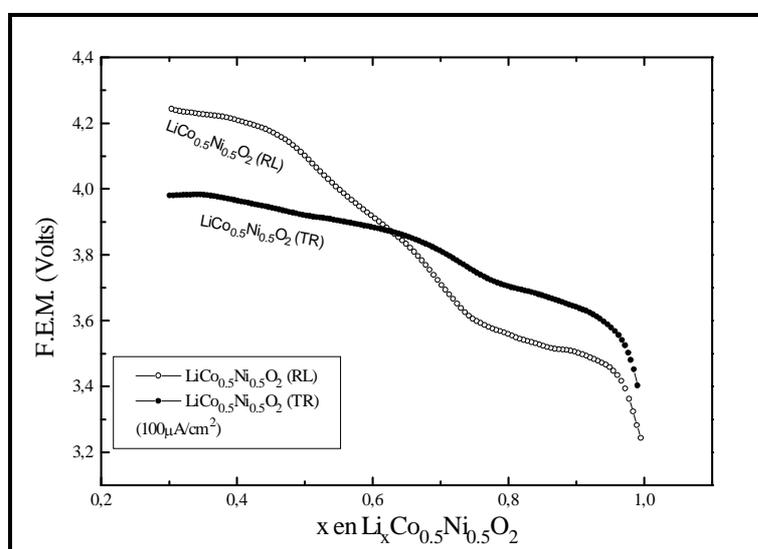
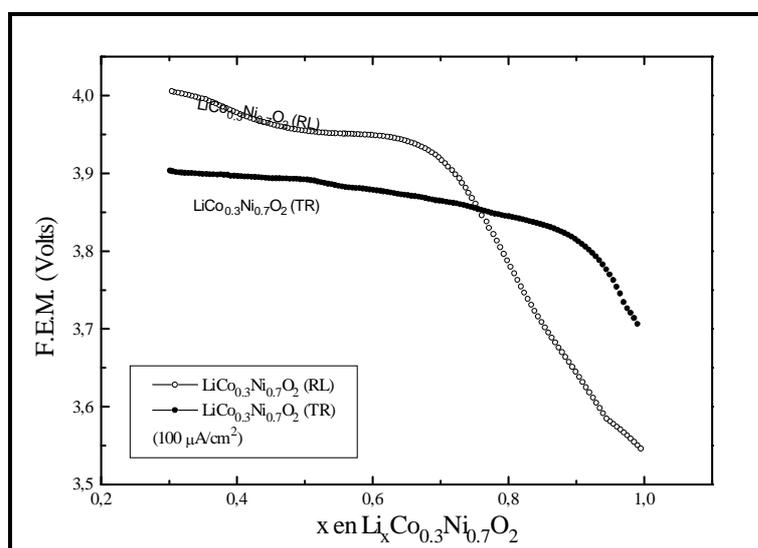


Figure 3.3.37
Différences entre les courbes de charge à l'équilibre de $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ RL et TR.



Nous avons tracé sur la figure 3.3.38 les courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ de la série obtenue par trempe (série TR). La figure 3.3.39 représente les dérivées des courbes de charge-décharge de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (TR). Nous remarquons que le composé manifeste le même type de comportement électrochimique que le composé $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ RL, et, en même temps, il s'approche, du point de vue électrochimique, de LiCoO_2 (notamment, on remarque le pic à $x = 0.85$ et le pic, assez intense, à $x \approx 0.5$). En ce qui concerne les échantillons desintercalés, l'étude électrochimique ne montre pas de différences par rapport à l'étude que nous avons faite sur Li_xCoO_2 . Les composés desintercalés chimiquement, déchargé à $x = 1$ et ensuite soumis à une charge-décharge à l'équilibre, ont montré de bonnes qualités de cathode, et une amélioration de leurs capacités de cyclage (par l'induction de lacunes).

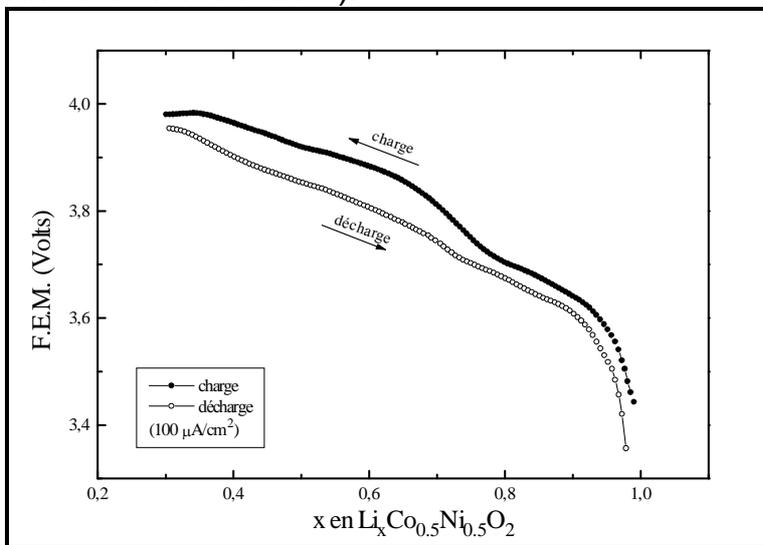


Figure 3.3.38
Courbes de charge-
décharge à l'équilibre de
 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ TR.

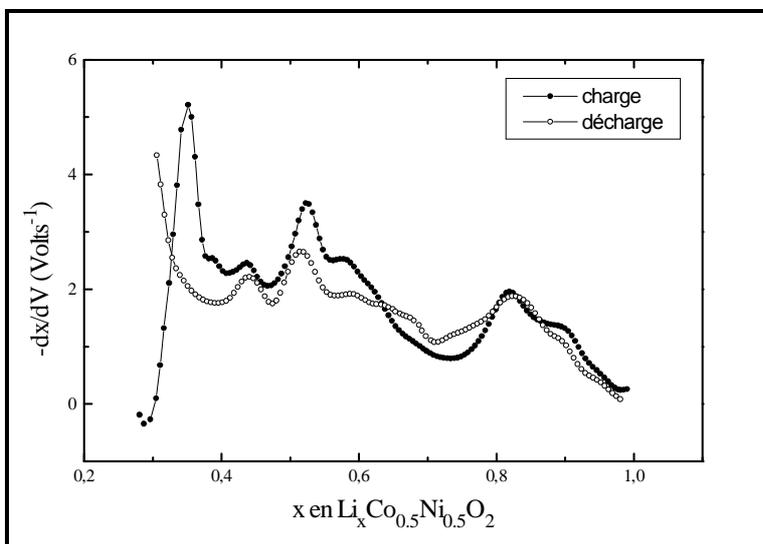


Figure 3.3.39
Dérivées des courbes de
charge-décharge à
l'équilibre de
 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ TR.

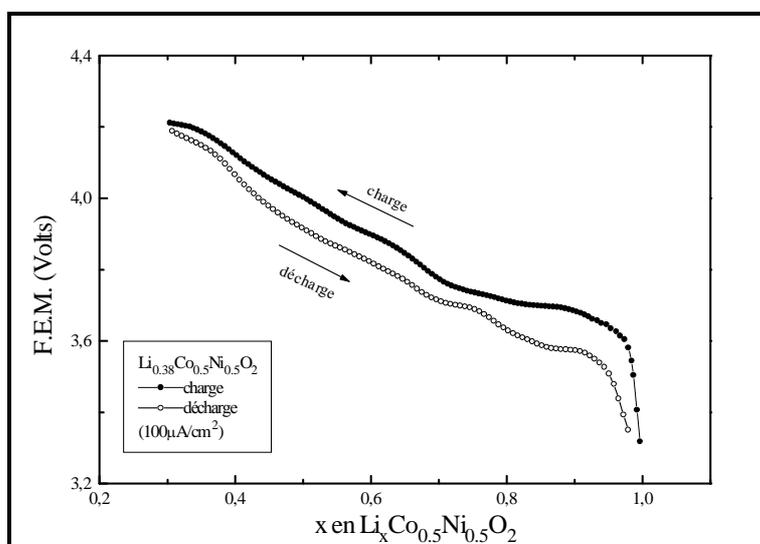


Figure 3.3.40
 Courbes de charge-décharge à
 l'équilibre de
 $\text{Li}_{0.38}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ RL
 (déchargé en préalable à $x=1$).

On peut conclure ce sous-chapitre avec les observations suivantes: les composés $\text{LiCo}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ sont des bons candidats pour les piles primaires au lithium. La stabilité structurale que le nickel apporte dans le LiCoO_2 donne la possibilité d'élargir, sans produire des décompositions, le domaine de desintercalation pendant la charge électrochimique. Le fait que la tension de charge-décharge est, généralement, plus petite que 4.0-4.1 V préserve l'électrolyte utilisé contre l'oxydation et contre la décomposition.

Bibliographie Chapitre 3.3.

- [1]. C. DELMAS and I.SAADOUNE; Electrochemical and physical properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{O}_2$ Phases; *Solide State Ionics*, vol. 53-56, pg. 370-375 (1992).
- [2]. G. DUTTA, A. MANTHIRAM and J.B. GOODENOUGH; Chemical Synthesis and Properties of $\text{Li}_{1-y-x}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 96, pg. 123-131, (1992).
- [3]. L.D. DYER, B.S. BORIE Jr. and G. PEDRO SMITH; Alkali Metal-Nickel Oxides of The Type MNiO_2 ; *Journal of the American Chemical Soc.*, Vol.20, pg. 1499, (1954).
- [4]. R.J. GUMMOW and M.M. THACKERAY, Characterisation of LT- $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}_y\text{O}_2$ Electrodes for Rechargeable Lithium Cells; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 12, pg. 3365, (1993).
- [5]. K. HIROTA, H.YOSHIZAWA and M. ISHIKAWA; Controlled Frustration in the Antiferromagnetic Triangular lattice $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), *J.Phys. Condens. Matter* [4], pg. 6291-6302, (1992).
- [6]. RYOJI KANNO and all.; Structure and High-Temperature Decomposition Process of LiNiO_2 ; *Denki Kagaku*, Vol.61, No.12, pg. 1453-1455, (1993).
- [7]. W.LI, J.N. REIMERS and J.R. DAHN; Crystal Structure of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ and a Lattice-Gas Model for the Order-Disorder Transition; *Physical Review B*, Vol.46, No. 6, pg 3236-3246, (1992).
- [8]. W.LI, J.N. REIMERS and J.R. DAHN; In Situ X-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$; *Solid State Ionics*, vol. 67, pp. 123-130, (1993).
- [9]. J. MORALES, C. PEREZ-VICENTE and J.L. TIRADO; Cation Distribution and Chemical De-intercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 25, pg. 623-630, (1990).
- [10]. J. MORALES, R. STOYANOVA, J.L. TIRADO and E. ZHECHEVA; Acid-Delithiated $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-y)1+x})\text{O}_2$ as Insertion Electrodes in Lithium Batteries; *J. Solid State Chem.*, Vol. 113, pg. 182- 192, (1994).
- [11]. T.OHZUKU and co.; Preliminary Results on Synthesis and Characterization of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$) for 4-Volts Class of Rechargeable Lithium Cells, *Chemistry Express*. Vol.5, No 10, pg. 733-736, (1990).

- [12]. J.N. REIMERS and J.R. DAHN; Spin Glass Behavior in the Frustrated Antiferromagnetic LiNiO_2 ; *Journal of Solid state Chemistry*, vol. 102, 542-552, (1993).
- [13]. E. ROSSEN, C.D.W. JONES and J.R. DAHN; Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$; *Solid State Ionics*, vol. 57, pg. 311-318, (1992).
- [14]. M.G.S.R. THOMAS, W.I.F. DAVID and J.B. GOODENOUGH; Synthesis and Structural Characterization of the Normal Spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$; *Mat. Res. Bull.*, Vol. 20, pp. 1137-1146, (1985).
- [15]. A. UEDA and T. OHZUKU; Solid State Redox Reactions of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ (R-3m) for 4-Volt Secondary Lithium Cells; *J. Electrochem. Soc.*; Vol. 141, No.8, (1994).